

F. HOFFMANN-LAROCHE & Co.
GRENZACH

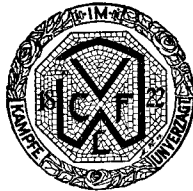
JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEBEN

VON

R. FITTIG, A. v. BAEYER, O. WALLACH,
E. FISCHER UND J. THIELE.

BAND 376.



LEIPZIG.

F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG

1910.

Inhaltsanzeige des 376. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Chicago:	
Nef, J. U., Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe (2. Abhandlung): Über das Verhalten der Zuckerarten gegen Ätzalkalien	1

Zweites Heft.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen:	
Henrich, Ferdinand, unter Mitwirkung von W. Reichenburg, G. Nachtigall, W. Thomas und C. Baum, Über die Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Glutaconsäureester	121
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn:	
Meerwein, Hans, und Walter Unkel, Über die Pinakolinumlagerung cyclischer Verbindungen. (Erste Abhandlung)	152
Mitteilung aus dem agricultur-chemischen Institut in Königsberg:	163
Rackmann, Karol, Untersuchungen über Diguamid und einige daraus hergestellte Verbindungen. . . .	
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Ann Arbor, Michigan:	
Gomberg, M., und L. H. Cone, Über Triphenylmethyl. (XIX. Mitteilung)	183

Drittes Heft.

Aus dem chem. Institut der Universität Straßburg:

Thiele, Johannes, Über Nitrosohydrazine, Isoazotate und Azoverbindungen der Fettreihe	239
Thiele, Johannes, und Alexis Wanscheidt, Über Abkömmlinge des Isonaphthofluorens (o-Phenylen- β , β -naphthylenmethans)	269
Thiele, Johannes, Apparate für Laboratorium und Vorlesung	: . 279
Pfeiffer, P., Additionsprodukte von Zinnhalogeniden an Carbonylverbindungen I. Beitrag zur Theorie der Halochromieerscheinungen. (Experimentell bearbeitet von O. Halperin, C. Pros und V. Schwarzkopf)	285
Pfeiffer, P., Beitrag zur Theorie der Doppelsalze. (Experimentell bearbeitet von B. Friedmann und H. Reikate) .	310
Berichtigung	344
Sachregister	345
Formelregister	357
Autorenregister	380

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

376. Band.

Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe.

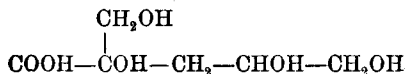
[Zweite Abhandlung.]

Über das Verhalten der Zuckerarten gegen Ätzalkalien; von J. U. Nef.

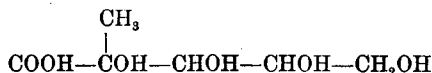
[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Chicago.]

(Eingelaufen am 31. Juli 1910).

Die Theorie der Saccharinsäurebildung, welche ich in der ersten Abhandlung über die Zuckerarten entwickelt habe¹⁾, verlangt die Existenz von 24 isomeren *Saccharinsäuren* mit sechs Kohlenstoffatomen, $C_6H_{12}O_6$, die sich dann weiter in acht raumisomere Metasaccharinsäuren, 1,3,4,5-Tetraoxycapronsäuren, $COOH-CHOH-CH_2-CHOH-CHOH-CH_2OH$ (aus den 16 Aldohexosen); in vier raumisomere Isosaccharinsäuren, α -Oxymethyl-1,3,4-trioxyvaleriansäuren,

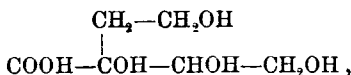


(aus den acht 2-Ketohexosen); in acht Saccharinsäuren, α -methylierte Tetraoxyvaleriansäuren,



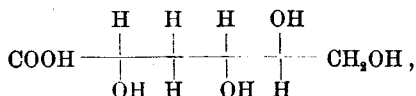
¹⁾ Diese Annalen 357, 294—312 (1907).

und schließlich in vier raumisomere Parasaccharinsäuren, α, ω -Oxyäthyltrioxybuttersäuren,

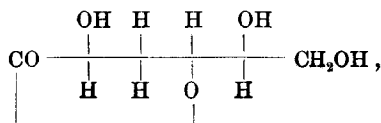


einteilen lassen. Die acht Saccharinsäuren, sowie auch die vier Parasaccharinsäuren, bilden sich nach dieser Theorie aus den acht 3-Ketohexosen; die weitere Untersuchung hat nun festgestellt, daß tatsächlich *nur die Saccharinsäuren, nicht aber die Parasaccharinsäuren*, aus den 3-Ketohexosen mit Ätzalkalien entstehen.

Die Parasaccharinsäure von Kiliani und Sanda¹⁾ ist eine sogenannte β, d -Galaktometasaccharinsäure (s. exp. Teil) von der Raumformel,



und unterscheidet sich deshalb von Kilianis bei 144° schmelzendem α, d -Galaktometasaccharin²⁾,



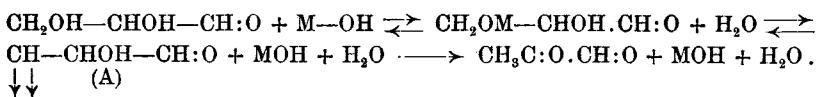
nur durch die Stellung des an dem α -Kohlenstoffatome gebundenen Hydroxyls, d. h. die beiden Säuren stehen zueinander in demselben Verhältnis wie d-Mannonsäure und d-Gluconsäure u. dgl. m.

Die Anzahl der möglichen C₆-Saccharinsäuren aus den 32 verschiedenen Hexosen reduziert sich deshalb theoretisch auf 20 Isomere, worunter nur drei Strukturisomere vorliegen — und, wie sich in der Folge zeigen wird, ist die Existenz der Mehrzahl dieser Isomere schon jetzt durch den Versuch wahrscheinlich gemacht.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1650 (1893); 35, 3528 (1902); 37, 3615 (1904).

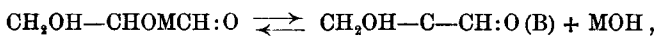
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2625 (1883); 18, 642, 1555 (1885); 26, 1649 (1893); 35, 3528 (1902); 38, 2667 (1905).

Endlich sei es mir hier erlaubt, noch einen weiteren Punkt meiner Theorie der Saccharinsäurebildung hervorzuheben; ich nahm früher an, daß die Salzbildung mit Ätzalkali und darauffolgende größere Methylendissoziation an dem zweiten von der Carbonylgruppe entfernten Kohlenstoffatome eintritt,



Da das Methylenderivat A nun bei der Umwandlung in Methylglyoxal usw. zunächst in das Glycidderivat,

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}:\text{O} \end{array}$, übergehen muß¹⁾, so kann selbstverständlich die Salzbildung ebensogut an dem der Carbonylgruppe anliegenden Kohlenstoffatome eintreten,



woraus dann, durch Umlagerung des Methylenderivats, B,

der Reihe nach das Glycidderivat, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}:\text{O} \end{array}$, Methylglyoxal, und endlich gleiche Mengen von d- und l-Milchsäure, drei Kohlenstoffatome enthaltende Saccharinsäuren, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, entstehen müssen.

Daß die Salzbildung bei allen Zuckerarten, ganz gleich ob Aldosen oder Ketosen vorliegen, oder ob die Zuckerart zwei, drei, vier, fünf, sechs oder mehr Kohlenstoffatome enthält, immer ausschließlich an dem der Carbonylgruppe anliegenden Kohlenstoffatome eintritt, wird nun durch folgendes festgestellt: Behandelt man irgend eine Pentose oder Hexose mit Ätzalkali, unter gleichzeitiger Gegenwart von Luft, oder von einem anderen Oxydationsmittel, wie Cuprihydroxyd, Quecksilberoxyd u. a. dgl. m., so entsteht keine Spur einer

¹⁾ Diese Annalen 335, 241 (1904).

Saccharinsäure, sondern es bilden sich, nebst Ameisensäure, einbasische Oxysäuren, wie Glycolsäure, d,l-Glycerinsäure, Trioxybuttersäuren und verschiedene Penton- bzw. Hexonsäuren.¹⁾ Es beruht dies darauf, daß in einer alkalischen Lösung einer Pentose bzw. Hexose, durch spontane Spaltung der vorhandenen Dienole, gleichzeitig auch Formaldehyd (Oxymethylen), Diose, isomere Triosen und Tetrosen vorhanden sind. Das Oxymethylen geht dann selbstverständlich, durch Sauerstoffaufnahme in Ameisensäure über, während die anderen vorhandenen Zuckerarten zunächst zu den entsprechenden ortho- oder 1,2-Osonen, $\leftarrow \text{CHOH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\rightarrow$, oxydiert werden, woraus

dann endlich durch eine symmetrische oder asymmetrische Benzilsäureumlagerung zwei oder oft auch nur eine der entsprechenden Oxysäuren, $\leftarrow \text{CHOH}-\underset{\text{COOH}}{\underset{|}{\overset{*}{\text{C}}}}(\text{OH})-\rightarrow$, entstehen.

Es beweist dies daher mit aller Schärfe, daß die Salzbildung mittelst Ätzalkalien usw. bei allen Zuckerarten an dem der Carbonylgruppe anliegenden Kohlenstoffatome, $\leftarrow \text{CHOH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CHOM}}}-\text{C}-\rightarrow$, eintritt; das hier-

durch in größerer Konzentration vorhandene Methylen-derivat, $\leftarrow \text{CHOH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}-\rightarrow$, geht, a) *bei Abwesenheit*

eines Oxydationsmittels, durch Umlagerung in das Glycid-derivat, $\leftarrow \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CH}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CH}}}-\text{C}-\rightarrow$, und dann in das ortho-Oson,

$\leftarrow \text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\rightarrow$, über, woraus dann, durch die Benzil-

¹⁾ Diese *Annalen* 357, 216 (1907); man vergleiche namentlich auch meine letzte, endgültige Erklärung der Vorgänge, die bei der Einwirkung von Fehlingscher Lösung u. a. dgl. m. auf Zuckerarten stattfinden, in Andersons Dissertation, Amer. chem. Journ. 42, 403—406 (1909). Vgl. auch Spoeher, ebenda 43, 227—232 (1910).

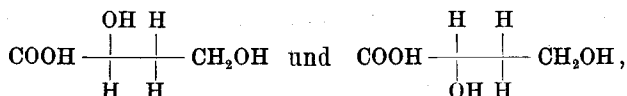
säureumlagerung, sich Saccharinsäuren mit drei, vier, fünf oder sechs Kohlenstoffatomen bilden, oder b) *bei Gegenwart von einem Oxydationsmittel*, nimmt es einfach Sauerstoff, unter Bildung des entsprechenden ortho- oder 1,2-Osons, $\leftarrow \text{CHOH}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\rightarrow$, usw. auf. Selbstver-

ständiglich werden die Enzyme, da ihre Wirkung derjenigen der Ätzalkalien durchaus analog ist¹⁾, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Luft in ganz ähnlicher Weise auf Zuckerarten wirken, nur vermögen dann die kaum basischen Enzyme, die hierbei zunächst durch Umlagerung bzw. durch Oxydation gebildeten ortho-Osone, $\leftarrow \text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\rightarrow$ bzw. $\leftarrow \text{CHOH}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\rightarrow$, nicht weiter

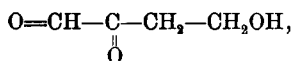
durch eine Benzilsäureumlagerung in Saccharinsäuren bzw. in α -Oxyssäuren umzuwandeln.

Die weitere Verfolgung aber des Schicksals dieser einzelnen ortho- oder 1,2-Osone bei Gegenwart verschiedener Enzyme bzw. chemischer Agenzien muß deshalb, meiner Ansicht nach, schließlich zu einer vollständigen Aufklärung aller Gärungserscheinungen, von rein chemischem Standpunkte aus, führen.²⁾

Nach meiner Theorie müssen sich nun folgende vier C_4 -Saccharinsäuren, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, aus den sechs isomeren Tetrosen mittelst Ätzalkalien bilden; 1. aus den vier Aldotetrosen die d- und l-1,3-Dioxybuttersäure,



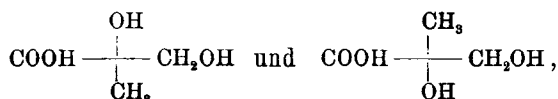
durch Umlagerung aus primär gebildetem



¹⁾ Diese Annalen 357, 285, 302, 305, 312 (1907).

²⁾ Diese Annalen 298, 301—309 (1897); 357, 312 (1907).

und 2. aus den beiden 2-Ketotetrosen, die d- und l- α -methylierte Glycerinsäure,



durch Umwandlung von $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH}$.

Die 15 Pentosen ihrerseits können theoretisch im ganzen zehn isomere C_5 -Saccharinsäuren $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, bilden; es müssen nämlich, 1. aus den acht Aldopentosen vier raumisomere C_5 -Metasaccharinsäuren, 1,3,4-Trioxylvaleriansäuren, $\text{COOH} - \overset{*}{\text{CHOH}} - \text{CH}_2 - \overset{*}{\text{CHOH}} - \text{CH}_2\text{OH}$, aus primär gebildetem $\text{O}=\text{CH} - \text{C}=\text{O} - \text{CH}_2 - \overset{*}{\text{CHOH}} - \text{CH}_2\text{OH}$, entstehen; 2. aus den vier 2-Ketopentosen sich zwei raumisomere C_5 -Isosaccharinsäuren, α -Oxymethyl-1,3-dioxybuttersäuren, $\text{COOH} - \overset{*}{\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{COH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ bilden;

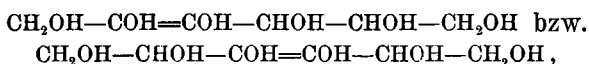
und endlich 3. können aus den drei isomeren 3-Ketopentosen vier raumisomere C_5 -Saccharinsäuren, α -methylierte Trioxybuttersäuren, $\text{COOH} - \overset{*}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{OH} - \overset{*}{\text{CHOH}} - \text{CH}_2\text{OH}$, entstehen.

Die Versuche mit Tetrosen und Pentosen und Ätzalkalien haben nun festgestellt, daß sich in diesen Fällen *nur* C_4 - bzw. C_5 -Metasaccharinsäuren bilden; diese Abhandlung gibt deshalb Bericht über die beiden d- und l-1,3-Dioxybuttersäuren, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$; über die vier raumisomeren 1,3,4-Trioxylvaleriansäuren, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$; und ferner auch über zwei neue, α - und β -Dextrometasaccharinsäuren, $\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$, aus den Gliedern der d-Glucosereihe.

Ferner werden die absoluten Raumformeln aller neuen, sowie auch aller längst bekannten C_6 -Saccharinsäuren festgestellt; und endlich wird die Existenz einer ganzen Reihe neuer antipodischer Meta-, Iso- und gewöhnlichen

Saccharinsäuren, $C_6H_{12}O_6$, die der links-Glucose- bzw. Galaktosereihe¹⁾ angehören, wahrscheinlich gemacht.

Schließlich sei hier noch hervorgehoben, daß die Hexosen bei der Behandlung mit Ätzalkalien durch die Bildung von 2,3- bzw. 3,4-Dienolen,



in je 1 Mol. Diose und Aldotetrose bzw. in 2 Mol. Glycerinaldehyd zerfallen; und ferner, daß ein Zerfall einer Aldo- oder 2-Ketohexose, durch die intermediäre Entstehung eines 1,2-Dienols, $CHOH=COH-(CHOH)_3-CH_2OH$, in Oxymethylen (Formaldehyd) und eine Aldopentose trotz 6jährigen eifrigen Suchens²⁾ *niemals* beobachtet worden ist. Ich bin daher der festen Überzeugung, daß die Pentosen in der Natur niemals durch Abbau der Hexosen, sondern nur durch Aufbau einerseits aus einer Aldotetrose und Formaldehyd, andererseits aus Diose und Glycerinaldehyd, durch Benzoinkondensation (siehe exp. Teil) entstehen. Die Hexosen ihrerseits entstehen niemals aus Pentosen durch Aufbau mit Formaldehyd, sondern nur aus 2 Mol. Glycerinaldehyd, bzw. durch Vereinigung von 3 Mol. Diose oder von je einem Molekül Diose und Aldotetrose.

Die Versuche zeigen ferner mit aller Schärfe, daß die Pentosen mit Ätzalkalien, durch Bildung der 1,2-Dienole, $CHOH=COH-(CHOH)_2CH_2OH$, sich *vorwiegend* zunächst in Aldotetrosen und Oxymethylen spalten; sie zerfallen aber auch in untergeordneter Weise, durch Bildung von 2,3-Dienolen, $CH_2OH-COH=COH-CHOH-CH_2OH$, in je 1 Mol. Diose und Glycerinaldehyd. Alle Tetrosen andererseits zerfallen ausschließlich durch intermediäre Entstehung des 2,3-Dienols, $CH_2OH-COH=COH-CH_2OH$, in 2 Mol. Diose.

¹⁾ Diese Annalen 357, 295 (1907).

²⁾ Diese Annalen 357, 226, 259, 283 (1907); vgl. Anderson, Amer. chem. Journ. 42, 403 (1909).

Eigentümlicherweise zerfallen nun die 1,2-Dienole der Tetrosen, bzw. der Aldo- und 2-Ketohexosen, niemals in Oxymethylen und Glycerinaldehyd bzw. Aldopentose; sie vermitteln deshalb nur die gegenseitige Umwandlung der Aldosen und Ketosen, bei Gegenwart des Ätzalkalis, ineinander.¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich nun hier eine Berichtigung einschalten; ich nahm früher an, daß die Umwandlung der Aldo- und 2-Ketohexosen in die 3-Ketohexosen (mittelst Ätzalkalis) als eine nicht umkehrbare Reaktion²⁾ angesehen werden muß. Dieser Schluß läßt sich nicht mehr aufrecht halten aus Gründen, die ich schon teilweise in der Dissertation des Herrn Spoehr³⁾ auseinandergesetzt habe; ferner besteht die synthetische Formose höchstwahrscheinlich größtenteils aus einem Gemische aller möglichen Aldo- und Ketotetrosen, -pentosen und -hexosen, worin die Aldosen in ganz vorwiegender Menge vorhanden sind — was nur durch eine beständige Umwandlung der Ketosen in Aldosen erklärt werden kann. Da endlich die Benzoin- oder Zuckerkondensation umkehrbar ist, so enthält eine schwach alkalische Lösung von Formose (bzw. schließlich auch vor irgend einer anderen Zuckerart) gleichzeitig auch Formaldehyd-, Diose- und Triosemoleküle.

Zählt man deshalb auch die vorhandenen Dienole, und die Methylenenole, wie >CHOH , $\text{CH}_2\text{OH}-\text{COH}$ usw., so existiert unter den soeben genannten Bedingungen ein Gleichgewichtsverhältnis, an dem nicht weniger als 116 verschiedene Substanzen teilnehmen; selbstverständlich wird das vorhandene Gleichgewichtsverhältnis fortwährend langsam, durch Saccharinsäurebildung (nicht umkehrbar), gestört.

¹⁾ Diese Annalen **357**, 294—295 (1907).

²⁾ Diese Annalen **357**, 297 (1907).

³⁾ Amer. chem. Journ **43**, 229 (1910).

Experimenteller Teil.

Behandelt man Hexosen oder Pentosen mit 8fach normaler Natronlauge, so bilden sich *nur* C_5 - bzw. C_6 -Saccharinsäuren der zugehörigen Reihe, da die aus den verschiedenen Dienolen sich bildenden Spaltungsstücke — Oxymethylen, Diose, Glycerinaldehyd und Aldotetrosen — sich *nur spurenweise wieder* durch Aufbau (Synthese) zu allen denkbaren Pentosen und Hexosen vereinigen. Das Oxymethylen geht aber, selbst unter diesen Bedingungen, zunächst größtenteils durch Polymerisation in das Dienol, $CHOH=CHOH$, über, welches sich nach der Umwandlung in Glykolylaldehyd, $CH_2OH-CH:O$, sofort weiter und *ausschließlich* zu Tetrose kondensiert, woraus sich dann endlich die beiden Saccharinsäuren, d- und l-1,3-Dioxybuttersäure, bilden. Das Schicksal des Glycerinaldehyds unter den genannten Bedingungen muß allerdings noch weiter durch das Experiment¹⁾ ermittelt werden, doch fragt es sich jetzt nur noch, ob hieraus *ausschließlich* d,l-Milchsäure entstehen wird oder ob nebenbei, durch Spaltung des 1,2-Dienols, $CH_2OHCOH=CHOH$, in Oxymethylen und Diose usw., sich auch noch eine kleine Quantität dl-1,3-Dioxybuttersäure bilden wird.

Arbeitet man dagegen mit mehr verdünntem Ätzalkali, so bildet sich in allen Fällen, ganz gleich mit welcher Zuckerart man anfängt, ein furchtbares Gemisch aller denkbaren Saccharinsäuren, mit drei, vier, fünf und sechs Kohlenstoffatomen, mit deren Entwirrung ich jetzt noch beschäftigt bin; diese Aufgabe kann offenbar erst, wenn überhaupt, vollständig gelöst werden, nachdem man *durch zweckmäßig gewählte Methoden* zuerst alle einzelnen Saccharinsäuren in reinem Zustande isoliert und genau kennen gelernt hat; und namentlich müssen Unterschiede in den Eigenschaften der einzelnen Derivate der

¹⁾ Vgl. diese Annalen 335, 282, 329 (1904) und 357, 299 Anm. Nr. 56 (1907).

Saccharinsäuren entdeckt werden, die dann eventuell für Trennungszwecke anzuwenden sind.

Hiernach wird es nun verständlich, weshalb es Kiliani, trotz 30 Jahre langer Arbeit, nicht gelang, die Saccharinsäuren, welche bei der Einwirkung von Ätzkalk auf die gewöhnlichen Hexosen entstehen, zu enträtseln; da ferner die *Konzentration* des angewandten Metallhydroxyds einen ganz auffallenden Einfluß auf die Natur und relative Menge der entstehenden Saccharinsäuren ausübt, so erklärt sich hierdurch ebenfalls ohne weiteres der irrtümliche Schluß von Kiliani,¹⁾ daß Ätzkalk eine „spezifische“ Wirkung auf Zuckerarten hat.

Es löst sich bekanntlich das Calciumhydroxyd nur in ganz geringer Menge, etwa $\frac{1}{10}$ Proz., in Wasser auf; das Bariumhydroxyd löst sich dagegen in weit größerem Maßstabe in diesem Lösungsmittel auf, aber noch lange nicht so leicht wie Kalium- bzw. Natriumhydroxyd. Man hat deshalb bei den Alkalimetallhydroxyden eine weit größere Wahl an Konzentrationsverhältnissen; sind dagegen die angewandten Konzentrationen annähernd die gleichen, so bilden sich aus Zuckerarten selbstverständlich genau dieselben Saccharinsäuren, und in derselben relativen Menge, ganz gleich, ob man Blei-, Calcium-, Barium-, Kalium-, Natriumhydroxyd u. a. dgl. m. anwendet.²⁾

Nimmt man nun 8fach normales Natriumhydroxyd, so bilden die Pentosen bzw. Hexosen, wie soeben betont, nebst großen Mengen d,l-Milchsäure und d,l-1,3-Dioxybuttersäure, *nur* die C₅-Saccharinsäuren bzw. die C₆-Saccharinsäuren der zugehörigen Reihe. Man hat sich deshalb bei den Pentosen nur mit einer Trennung

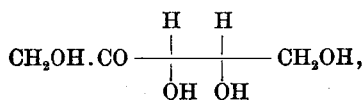
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2960 (1882); 26, 1650 (1893); 35, 3530 (1902); 41, 159 (1908).

²⁾ Hr. Upson wird in der nächsten Zeit seine Versuche über das Verhalten der d-Glucose und der d-Galaktose gegen heiße normale Bariumhydroxydlösung im American chemical Journal veröffentlichen.

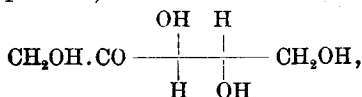
von sechs Saccharinsäuren — je zwei mit drei, mit vier und mit fünf Kohlenstoffatomengehalt — zu beschäftigen; und die Hexosen geben unter den in Rede stehenden Bedingungen ebenfalls sehr viel dl-Milchsäure und dl-1,3-Dioxybuttersäure, aber keine Spur einer optisch aktiven C₅-Metasaccharinsäure, sondern nur vier C₆-Saccharinsäuren — je zwei Meta- und Isosaccharinsäuren — der zugehörigen Reihe, deren Trennung schon mit ganz bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist. Namentlich hervorzuheben ist nun weiter die Tatsache, daß sich aus den 3-Ketohexosen, mit 8fach normaler Natronlauge keine Spur einer α -methylierten Tetraoxyvaleriansäure bildet, wie dies z. B. nach Kiliani¹⁾ bei Anwendung von d-Glucose bzw. d-Fruktose und Ätzkalk der Fall ist.

I. 1-Arabinose und 8fach normales Natriumhydroxyd.

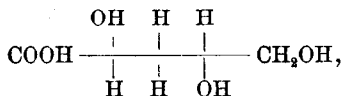
Die folgenden Pentosen — 1-Arabinose, 1-Ribose, d-Xylose, 1-Lyxose, 1-Erythro-2-ketopentose,



d-Threo-2-ketopentose,

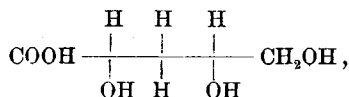


müssen mit 8fach normaler Natronlauge die folgenden zwei C₅-Metasaccharinsäuren, d-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure,

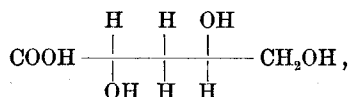


und 1-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäure,

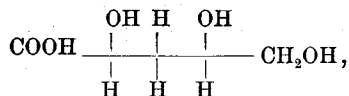
¹⁾ Diese Annalen 218, 361—374 (1883); vgl. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2212 (1880).



liefern — während dann selbstverständlich die hierzu antipodischen vier Aldo- und zwei 2-Ketopentosen, bei ähnlicher Behandlung mit Natriumhydroxyd, *nur* die l-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure,



und die d-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäure,



geben werden. Die Richtigkeit dieser Schlüsse ist nun durch den Versuch mit l-Arabinose bzw. l-Xylose geliefert worden.

Eine auf 50° erwärmte Lösung von 251 g 99prozentigem Natriumhydroxyd in 413 g Wasser wurde in einem 2-Literkolben rasch, unter heftigem Umschütteln, mit einer heißen Lösung von 100 g l-Arabinose, Schmelzpunkt 150—160°, in 200 g Wasser versetzt und nachher mit 50 g Wasser nachgespült; die Temperatur des Gemisches erhöhte sich gewöhnlich durch die dabei stattfindende Reaktion auf 80—85°. Man verbindet möglichst rasch luftdicht mit einem leeren Kühler, mit einer Vorlage, welche Wasser enthält, und erhitzt somit unter Luftabschluß 7—8 Stunden lang in einem kochenden Wasserbade. Am Ende des Experiments wird regelmäßig in dem Kühler und in der Vorlage ein starker Geruch nach Formaldehyd beobachtet. Die zunächst mit Wasser verdünnte alkalische Lösung wurde mit 1123 g 20,16 prozentigem Chlorwasserstoff (berechnet 1115 g) versetzt und darauf das Wasser usw. bei 20—30 mm Druck abdestilliert, indem man zuletzt das umgebende Bad bis auf 100° erhitzte.

Das Hauptreaktionsprodukt, welches vorwiegend aus nichtflüchtigen Saccharinsäuren bestand — mit Ausnahme der dl-Milchsäure gänzlich als Lactone vorhanden —, wog regelmäßig ungefähr 80 g; es wurde durch Ausziehen mit Äther, Essigäther und Alkohol von dem Kochsalz getrennt. Ein unangenehmes, aber regelmäßig sich oft in ganz bedeutender Menge bei der Einwirkung von Ätzalkalien auf die Zuckerarten bildendes Nebenprodukt ist ein neutrales, dunkel rotbraunes, in Wasser lösliches Harz. Bei Anwendung von 100 g einer Pentose bzw. Hexose und 8 fach normaler Natronlauge wechselt die Menge des Harzes, sogar oft bei einem einzelnen Zucker, zwischen 4 und 20 g; das Harz entsteht aber in weit größerer Quantität bei der Anwendung von mehr verdünntem Alkali, und namentlich in größter Menge, 30–40 g aus 100 g Zucker, bei der Einwirkung von Calciumhydroxyd nach der Methode von Kiliani. Da nun eine bedeutende Harzbildung speziell immer bei Zuckerarten beobachtet wurde, welche sich vorwiegend in Diose spalten, da ferner sich namentlich bei dem Versuche mit Glykolaldehyd und 8 fach normaler Natronlauge (s. u.) eine ganz auffallend große Menge Harz bildete, so vermute ich, daß das Harz hauptsächlich aus der Diose entsteht, namentlich auch deshalb, weil Acetol, $\text{CH}_3\text{.C:O—CH}_2\text{OH}$, eine α -methylierte Diose, bei der Behandlung mit Alkalien¹⁾ sich ebenfalls fast gänzlich in ein rotes Harz umwandelt.

Das in dem oben erwähnten nichtflüchtigen, von Kochsalz möglichst befreiten Hauptreaktionsprodukt vorhandene Zuckerharz wurde zunächst immer auf folgende Weise beseitigt: Das Gemisch wurde in drei Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid gelöst und dann 7 Stunden lang auf 100° erhitzt. Essigsäure bzw. überschüssiges Anhydrid werden nun durch Destillation bei 20–25 mm Druck (Bad am Ende 100°) entfernt. Der Rückstand

¹⁾ Diese Annalen 335, 278 (1904).

wird wiederholt mit kaltem, bzw. zuletzt auch unter Rückfluß mit heißem Äther digeriert, bis er sich in ein rotbraunes harziges Pulver verwandelt hat. Die neben Spuren von Harz in Äther gegangenen acylierten Saccharine wurden nun zuerst einmal mit 3 Tln. Wasser 8 Stunden bei 100—120° hydrolysiert und dann, nach Beseitigung des Wassers und der abgespaltenen Essigsäure, durch Destillation in gewohnter Weise bei vermindertem Druck nochmals — zur vollständigen Hydrolyse — mit zwei Gewichtsteilen krystallisierten Bariumhydroxyds in 5 Tln. Wasser 7 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Diese Operationen sind sehr umständlich, aber geradezu erforderlich, wenn viel Harz zugegen ist; und da namentlich dl-Milchsäure und dl-1-Oxybutyrolacton mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind, so verliert man bei diesen vielen Operationen eine erhebliche Quantität dieser beiden Saccharinsäuren. Bei späteren Versuchen wurde deshalb das folgende Verfahren¹⁾ — wobei oft eine Acylierung völlig vermieden werden kann — als sehr zweckmäßig gefunden. Da das Zuckerharz in heißem Äther und, bei Abwesenheit der Saccharine, selbst in heißem Essigäther kaum löslich ist, so wird das rohe, mit Alkohol ausgezogene Saccharingemisch wiederholt unter sehr kräftigem Umschütteln in einem großen Vierliterkolben mit viel heißem Äther ausgezogen. Die C₃-, C₄- und C₅-Saccharine werden hierbei bis auf Spuren und die C₆-Saccharine auch in ganz erheblicher Menge gelöst. Darauffolgendes Digerieren mit viel Essigäther löst nun größtenteils die übrigen Saccharine mit nur ganz wenig beigemengtem Zuckerharz. Man braucht deshalb bei Gegenwart von viel Harz nur den schließlich ungelöst bleibenden harzigen Rückstand und den Essigätherauszug (am besten erst nach weiterem Aus-

¹⁾ Um Wiederholungen zu vermeiden, werden hier ein für allemal die Details über angewandte Operationen sowie erhaltene Nebenprodukte usw. angegeben.

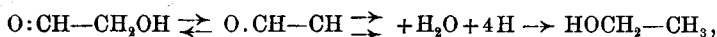
ziehen mit Äther) mit Essigsäureanhydrid usw. zu behandeln.

Nebenprodukte. Eine sorgfältige Untersuchung des gesamten wäßrigen Destillats aus 100 g l-Arabinose, erhalten nach Zusatz von Chlorwasserstoff usw. (ganz ähnliche Resultate wurden mit je 100 g l-Xylose, d-Glucose, d-Fructose, d-Galaktose und 8fach normaler Natronlauge, bzw. mit Calciumhydroxyd nach Kiliani erhalten) zeigte, daß hierin neben Spuren von dl-Milchsäure und dl-1-Oxybutyrolacton eine kleine Menge Ameisensäure, höchstens $1\frac{1}{2}$ g (durch den Siedepunkt und durch Oxydation zu Kohlendioxyd mit Permanganat identifiziert) vorhanden war. Dagegen konnte bei Anwendung von 100 g Zucker niemals die Gegenwart von Spuren Äthylalkohols in dem wäßrigen Destillat entdeckt werden — was übrigens nicht zu verwundern ist, da Buchner und Meisenheimer unter etwas anderen Bedingungen nur etwa 2,8 g bzw. 1,8 g dieses Stoffes, wohl mit Holzgeist gemischt, aus 3 kg Zucker erhielten.¹⁾ Ferner halte ich es auch noch für möglich, daß sich aus Hexosen bzw. Pentosen mit 8fach normaler Natronlauge Spuren von Kohlendioxyd, Glykolsäure und Oxalsäure bilden, aber es gelang mir niemals, trotz sorgfältigen Suchens, dies durch das Experiment festzustellen.

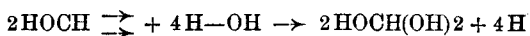
Schließlich wurde auch noch in dem wäßrigen Destillat, sowie in dem nichtflüchtigen Reaktionsgemisch, mit ganz spezieller Sorgfalt auf die Gegenwart von Lävulinsäure geprüft, aber ohne Erfolg: diese Säure wird nämlich leicht aus 10prozentiger wäßriger Lösung von Äther aufgenommen. Das Phenylhydrazon, 1,35 g, Schmelzp. 105—108°, schied sich innerhalb 15 Minuten langen Stehens aus einer Lösung von 1 g Lävulinsäure in 100 ccm Wasser bei Zusatz einer Lösung von 1 ccm Phenylhydrazins in dem gleichen Volumen 50prozentiger Essigsäure ab.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 624 (1905); **41**, 1011 (1908).

Die von Buchner und Meisenheimer beobachtete spurenweise Bildung von Äthylalkohol beruht offenbar auf einer Reduktion der vorhandenen dissoziierten Diosemoleküle,



durch atomistischen Wasserstoff, welcher aus Oxy-methylen nach



entsteht.¹⁾

Die Saccharinsäuren aus l-Arabinose. Der Versuch mit je 100 g l-Arabinose und 8fach normaler Natronlauge wurde dreimal wiederholt und dabei eine auffallend verschiedene Menge Zuckerharz — ungefähr 5, 10 bzw. 20 g — erhalten; nachdem festgestellt wurde, 1. daß die beiden antipodischen C₃- bzw. C₄-Saccharinsäuren immer in exakt gleichen Mengen vorhanden waren, und folglich optisch inaktive Lösungen gaben, 2. daß weiter nur noch zwei C₅-metasaccharinsäure Lactone vorlagen, welche beide in 4prozentiger wäßriger Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von ungefähr — 40° zeigten, konnte auch noch das Polariskop bei den Trennungsversuchen sehr wertvolle Hilfe leisten. Der dritte Versuch mit 100 g l-Arabinose gab nun folgendes Resultat: Der alkoholische Auszug nichtflüchtiger Saccharine wog 80 g und wurde in 100 g Wasser gelöst. Zwanzigmaliges Extrahieren mit Äther entzog nun 22,9 g bräunlich gefärbtes, sehr bewegliches Öl, wovon nach dreimaligem Schütteln mit je 200 ccm kaltem Äther, indem jedesmal dekantiert wurde, 2,6 g ungelöst blieben und folglich mit der ursprünglichen wäßrigen Lösung gemischt wurden. Das von dem kalten Äther aufgenommene Öl I wog nach

¹⁾ Diese Annalen **298**, 301 (1897); **335**, 195, 250 (1904); McLeod, Amer. chem. Journ. **37**, 21 (1907).

der Behandlung in heißer wäßriger Lösung mit Tierkohle usw. 16,6 g und zeigte $[\alpha]_D^{20} = -5,19^\circ$.¹⁾

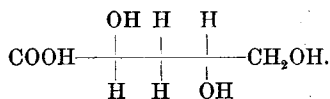
Die in dem Wasser zurückgebliebenen Saccharine wurden nun durch Abdestillieren des Wassers, darauf folgendes Extrahieren mit Essigäther usw. in 40,3 g Saccharine II und in 19,7 g unlöslichen Rückstand zerlegt, welcher etwa zur Hälfte aus Kochsalz und zur anderen Hälfte aus Zuckerharz bestand.

Die Acylierung von Öl II usw. gab neben 4,7 g Harz wieder 33,45 g Saccharine zurück, welche durch Aufnahme in 67 g Wasser, 20 maliges Extrahieren mit Äther, in 6,95 g in Äther lösliche Saccharine, $[\alpha]_D^{20} = -8,28^\circ$, und in 26,7 g C₆-Metasaccharine, C, $[\alpha]_D^{20} = -24,5^\circ$, gespalten wurden.

Die oben erwähnten in Äther leicht löslichen Saccharine, 16,6 g und 6,95 g, wurden vereinigt, dann in 50 g Wasser aufgelöst und endlich durch 20 maliges Ausziehen mit Äther usw. in 14,65 g C₃, C₄-Saccharine, A, $[\alpha]_D^{20} = -2,47^\circ$, und in 6,95 g C₄, C₅-Saccharine, B, $[\alpha]_D^{20} = -14,84^\circ$, zerlegt.

Man hat also auf diesem sehr lästigen Wege eine Spaltung der Saccharine aus 100 g l-Arabinose in drei Fraktionen A, B und C erreicht, woraus es nun schließlich gelang, die einzelnen Saccharine in völlig reinem Zustande zu gewinnen.

d-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure,



Das Lacton dieser Säure, d-Threo-1,4-dioxyvalerolacton, habe ich in größerer Menge — mehr wie 15 g — in den Händen gehabt, da seine teilweise Trennung von den übrigen vorhandenen Saccharinen sehr leicht gelingt.

¹⁾ Wenn nicht besonders erwähnt, sind alle hierin angegebenen optischen Versuche in 4 prozentiger wäßriger Lösung ausgeführt worden.

Fraktion C, 26,7 g, $[\alpha]_D^{20} = -24,5^\circ$, nahm nach 7 stündigem Digerieren in wäßriger Lösung 65 g Chinin auf; man erhielt in gewohnter Weise durch Abdestillieren des Wassers bei 20—30 mm Druck 109 g krystallinische Salze, die sich leicht in 110 ccm heißem Alkohol auflösten, und woraus sich dann langsam 28,39 g eines in Nadeln krystallisierenden schwer löslichen Chininsalzes vom Schmelzpunkt 172° abschieden. Das alkoholische Filtrat lieferte nun beim Abdestillieren 73,5 g Salze zurück, die, in 140 ccm heißem absolutem Alkohol aufgelöst, nur 2,6 g mehr unreines Salz, Schmelzp. $155-160^\circ$, gaben. Fraktion B, 6,95 g, $[\alpha]_D^{20} = -14,84^\circ$, lieferte dagegen bei der entsprechenden Behandlung mit 20 g Chinin usw. keine Spur des in Alkohol schwer löslichen Chininsalzes; die in Alkohol leicht löslichen Chininsalze aus Fraktion C, ungefähr 70 g, sowie diejenigen aus Fraktion B wurden deshalb vereinigt, mit Bariumhydroxyd usw. in die freien Saccharine zurückverwandelt; diese wurden endlich durch Schütteln mit kaltem Äther in 5,7 g ätherlösliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = -9,15^\circ$, B, und in 16,95 g unlösliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = -18,55^\circ$, C, zerlegt, von denen, sowie von der ursprünglichen Fraktion A, 16,95 g, weiter unten die Rede sein wird.

Einmaliges Umkrystallisieren des oben erwähnten, rohen, in Alkohol schwer löslichen Chininsalzes der d-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure, 30,99 g (in zwei Fraktionen) aus 240 ccm heißem absolutem Alkohol genügt, um das Salz in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen. Es schieden sich nach 24stündigem Stehenlassen 20,45 g glänzende Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 172° ab, und das Filtrat gab beim Eindampfen usw. 4,6 g mehr ebenso reines Salz; das spezifische Drehungsvermögen bei 20° wurde als $-103,3^\circ$ bestimmt,¹⁾ d. h.

¹⁾ Das Drehungsvermögen aller hier beschriebenen Salze wurde immer nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum bestimmt; wenn nicht besonders erwähnt, fand hierbei kein Gewichtsverlust statt. Ferner wurden die optischen Bestimmungen fast ausschließ-

0,9027 g Salz und 21,6452 g H_2O , folglich $p = 4,002$ und $d = 1,011$, gaben α im 1-dcm-Rohre $= -4,18^\circ$.

lich in 4prozentigen wäßrigen Lösungen ausgeführt, wo das spezifische Gewicht fast ausnahmslos als 1,011 gefunden wurde, und wo man annehmen kann, daß die saccharinsäuren Salze *vorwiegend* (d. h. zu 70—80 Proz., da bei den alkaloiden Salzen ungefähr $\frac{n}{10}$ -, und bei den anderen Salzen $\frac{n}{5}$ -Lösungen vorliegen) in die Ionen gespalten sind. Aus meinen eignen Beobachtungen, bzw. aus den Beobachtungen in der Literatur (vgl. Oudemans, diese Annalen 197, 66 [1879] und Rev. trav. chim. d. pays-bas 4, 166; und namentlich auch Hädrich, Ztschr. f. physik. Chem. 12, 476 und Walden, ebenda 15, 196), berechnet sich das molekulare Drehungsvermögen des Brucinions (in $\frac{n}{10}$ -Lösungen) zu -14123° , des Chininions zu -52437° ; und des Strychninions zu -11121° . Dividiert man nun diese Zahlen durch das Molekulargewicht von einem beliebigen Brucin-, Chinin- bzw. Strychninsalz einer optisch inaktiven Säure, so erhält man sofort das spezifische Drehungsvermögen des betreffenden Salzes. Es werden so folgende Zahlen für die optisch inaktiven saccharinsäuren Salze erhalten.

Brucinsalz	Mol.-Gew.	$[\alpha]_D^{20}$
C_6 -Saccharinsäure . . .	574	$-24,6^\circ$
C_5 -Saccharinsäure . . .	544	$-25,95$
C_4 -Saccharinsäure . . .	514	$-27,46$
C_3 -Saccharinsäure . . .	484	$-29,18$
Chininsalz	Mol.-Gew.	$[\alpha]_D^{20}$
C_6 -Saccharinsäure . . .	504	-104°
C_5 -Saccharinsäure . . .	474	$-110,6$
C_4 -Saccharinsäure . . .	444	$-118,1$
C_3 -Saccharinsäure . . .	414	$-126,6$
Strychninsalz	Mol.-Gew.	$[\alpha]_D^{20}$
C_6 -Saccharinsäure . . .	514	$-21,63^\circ$
C_5 -Saccharinsäure . . .	484	$-23,0$
C_4 -Saccharinsäure . . .	454	$-24,49$
C_3 -Saccharinsäure . . .	424	$-26,23$

Hat man nun mit einem Salze einer optisch aktiven Saccharinsäure zu tun, so berechnet sich der Einfluß des vorhandenen Saccharinsäureions auf das spezifische Drehungsvermögen durch den

d-Threo-1,4-dioxyvalerolacton. Das Chininsalz der *d*-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure, 25,05 g, gab nun bei der Behandlung mit 12 g krystallisiertem Bariumhydroxyd usw. 6,93 g Lacton (alkoholischer Auszug, auf 95° unter 25 mm Druck erhitzt) vom spezifischen Drehungsvermögen $-36,5^{\circ}$. Ein früheres Präparat, 5,8 g (Essigätherauszug), gab $[\alpha]_D^{20} = -40,37^{\circ}$. Es stellt ein farbloses, selbst in der Kälte bewegliches Öl dar, welches sich beim Erhitzen in 100 Tln. Äther größtenteils auflöst; der ungelöst bleibende Teil — etwa 10 Proz. — stellt, meiner Ansicht nach, ein polymolekulares Anhydrid dar,¹⁾ da er viel dickflüssiger und auch bedeutend weniger linksdrehend als der in Äther eingegangene Anteil ist.

Natriumsalz. 0,693 g Lacton, $[\alpha]_D^{20} = -36,5^{\circ}$, gab

Unterschied in Graden zwischen der gefundenen spezifischen Drehung und dem in der Tabelle berechneten Drehungsvermögen für das entsprechende optisch inaktive Salz. Multipliziert man nun diese Gradezahl mit dem Molekulargewicht des betreffenden Salzes, so erhält man dann selbstverständlich das molekulare Drehungsvermögen des Saccharinsäureions. Hieraus berechnet sich dann endlich das spezifische Drehungsvermögen irgend eines optisch aktiven saccharinsäuren Salzes (Natrium-, Barium-, Calcium- usw.) durch einfaches Dividieren mit dem Äquivalentgewicht. Das spezifische Drehungsvermögen z. B. von *d*-threo-1,3,4-trioxyvaleriansäurem Chinin ist oben als $-103,3^{\circ}$ angegeben; dasjenige des entsprechenden Brucinsalzes ist als $-18,77^{\circ}$ festgestellt worden (s. unten); das hierin vorhandene *d*-Threo-C₅-metasaccharinsäureion bewirkt deshalb eine spezifische Drehung von $+7,3^{\circ}$ bzw. $+7,18^{\circ}$.

Multipliziert man nun mit 474 bzw. mit 544, so erhält man $+3460^{\circ}$ bzw. $+3904^{\circ}$ für das molekulare Drehungsvermögen dieses Ions. Dividiert man mit 172, dem Molekulargewicht des Natriumsalzes, so erhält man $+20,1^{\circ}$ bzw. $+22,7^{\circ}$ für das spezifische Drehungsvermögen von Natrium-*d*-threo-1,3,4-trioxyvalerianat, während das Experiment (s. unten) $+23,76^{\circ}$ gab. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist ferner auch ganz auffallend, wenn man die anderen, in großer Anzahl in dieser Abhandlung angegebenen optischen Konstanten der verschiedenen saccharinsäuren Salze in Rücksicht nimmt.

¹⁾ Diese *Annalen* 357, 236 (1907).

beim Erwärmen mit 52,5 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyd (die berechnete Menge) eine genau neutrale Lösung; nach dem Abdestillieren des Wassers bei vermindertem Drucke und Lösen des gummiartigen Natriumsalzes berechnet 0,9028 g $C_5H_9O_5Na$, in Wasser zu dem Gesamtgewicht 21,570 g gab sich $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohr als $+2,01^\circ$, woraus sich $[\alpha]_D^{20}$ als $+23,76^\circ$ berechnet.¹⁾

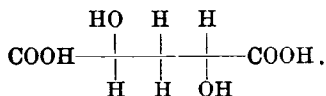
d-threo-C₅-metasaccharinsaures Brucin; dieses Salz wurde aus 0,725 g Lacton und 2 g Brucin durch Erhitzen in wäßriger Lösung dargestellt. Das rohe Salz, 2,8 g, krystallisierte aus 20 ccm heißen Alkohols in derben schweren krystallinischen Krusten; 1,58 g, Schmelzpunkt 160° , $[\alpha]_D^{20} = -18,77^\circ$, d. h. 1,2287 g Salz und 29,4428 g H_2O gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohr $= -1,52^\circ$. Das Salz krystallisiert auch in flachen glänzenden Prismen, ist aber bis jetzt noch nicht gründlich untersucht worden.

d-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid. Die einheitliche Natur des soeben beschriebenen Lactons wird durch seine glatte Überführung in das beständige und schön krystallisierte Säurehydrazid festgestellt. Das Lacton, 1,386 g, $[\alpha]_D^{20} = -36,5^\circ$, wurde in der Kälte mit je 1,4 ccm Phenylhydrazin und Alkohol homogen gemischt; man erhielt nach dem Impfen mit einem vorher dargestellten Präparat und nach 24stündigem Stehenlassen — bei Zusatz von Essigäther, Reiben, Abfiltrieren usw. — 1,6 g rohes Hydrazid vom Schmelzp. $75-85^\circ$, welches, nach einmaligem Umkrystallisieren aus 80 ccm heißem Äthylacetat, 0,87 g voluminöse, schneeweiße Nadeln vom Schmelzp. 110° und vom spezifischen Drehungsvermögen $+26,36^\circ$ gab; d. h. 0,4635 g Substanz und 11,0865 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohr $= +1,07^\circ$.

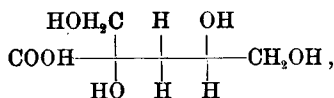
0,2065 g gaben 0,4170 CO_2 und 0,1253 H_2O .

	Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O_4$	Gef.
C	55,00	55,05
H	6,67	6,74

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 18.

*Die Konstitution des Lactons:**Oxydation zu d-1,3-Dioxyglutarsäure,*

Die Konstitution des d-Threo-1,4-dioxyvalerolactons wird festgestellt durch seine Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure zu d-1,3-Dioxyglutarsäure — dem Antipoden der von Kiliani aus α -Isosaccharinsäure,



bei einer ähnlichen Oxydation in der letzten Zeit erhaltenen 1-1,3-Dioxyglutarsäure. Ein Gemisch von 5,8 g d-Threo-1,4-dioxyvalerolacton, $[\alpha]_D^{20} = -40,37^\circ$, und 23,3 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,21) wurde 48 Stunden lang in einem zwischen 60° und 64° gehaltenen Bade erhitzt und dann bei 25 mm Druck abdestilliert (Bad gegen Ende 95°). Der mit Oxalsäurekrystallen durchtränkte ölige Rückstand wog 4,1 g und lieferte, nach siebenstündigem Digerieren mit viel Wasser und 1 g gepulvertem Ätzkalk, 1,6 g unlöslichen oxalsauren Kalk. Das Filtrat gab nach weiterem Kochen mit 0,1 g Calciumhydroxyd bis zu dauernder alkalischer Reaktion beim Eindampfen kein schwer lösliches Kalksalz; die in sehr konzentrierter wäßriger Lösung vorhandenen Salze wurden deshalb durch Zusatz von Alkohol, Reiben usw. als schweres Pulver gefällt.

Die über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Kalksalze, 4,25 g, zeigten einen Kalkgehalt von 21,36 Proz., gaben $[\alpha]_D^{20} = +6,925^\circ$ und lieferten endlich, nach der Umsetzung mit der berechneten Menge Oxalsäure usw., 2,8 g Säuresirup zurück. Dasselbe nahm nun nach fünfständigem Digerieren in wäßriger Lösung 10,1 g Chinin auf, und es schieden sich dann im ganzen in drei Fraktionen 6,37 g schwer in Wasser lösliche Chininsalze,

Schmelzp. 160—165°, ab. Hieraus wurde mittelst 5 g krystallisierten Ätzbaryts usw. 5,2 g Chinin und 1,15 g eines mit Krystallen durchdrängten Sirups erhalten: höchstwahrscheinlich lag ein Gemisch von d-Äpfelsäure und d-1,3-Dioxyglutarsäure vor. Beim zweimaligen Ausziehen mit je 100 ccm heißen Äthers lösten sich im ganzen 1 g Säuren auf: als nun die ätherische Lösung bis zu einem kleinen Volumen abdestilliert wurde, schieden sich weiße, sehr schwere Krystalle von reiner d-1,3-Dioxyglutarsäure ab. Dieselben wogen nach dem Waschen mit wenig kaltem Äther 0,38 g und schmolzen scharf unter Wasserverlust bei 135°. Die Mutterlaugen enthielten hiernach noch 0,6 g Säuresirup, woraus es mir nicht gelang etwas Bestimmtes zu isolieren.

Bei einem zweiten Oxydationsversuche mit 4,851 g d-Threo-1,4-dioxyvalerolacton, $[\alpha]_D^{20} = -36,5^\circ$, und 19,4 g Salpetersäure (1,21) wurde nach 48stündigem Erhitzen zwischen 45° und 50° direkt (d. h. ohne Abdestillieren) mit Wasser zu einem Liter verdünnt. 20 ccm dieser Lösung verlangten 18,43 ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali zur Neutralisation, folglich wurde die übrige Lösung mit 3,5 g gepulvertem Calciumhydroxyd digeriert und dann weiter wie beim ersten Versuche verfahren. Es wurden 5,38 g schwer in Wasser lösliche Chininsalze erhalten, woraus mit 3 g Bariumhydroxyd usw. endlich 0,25 g mehr reine d-1,3-Dioxyglutarsäure gewonnen wurde.

0,2105 g gaben 0,2830 CO₂ und 0,0950 H₂O.

	Ber. für C ₅ H ₆ O ₅	Gef.
C	36,59	36,65
H	4,88	5,01

Die Säure verliert zweifellos beim Schmelzp. 135° Wasser unter Bildung der Lactonsäure, C₅H₆O₅, bleibt aber bei der Schmelztemperatur vollkommen flüssig — im Gegensatz zu dem Verhalten (s. unten) der raumisomeren optisch inaktiven Meso-1,3-dioxyglutarsäure unter ähnlichen Bedingungen. Die freie d-1,3-Dioxyglutarsäure zeigt nun auffallenderweise eine ganz schwache

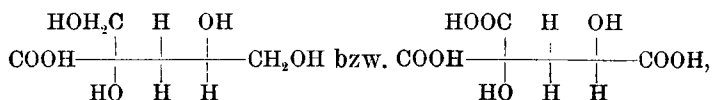
Linksdrehung, $[\alpha]_D^{20} = -2,614^\circ$; d. h. 0,3782 g Substanz und 9,1404 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre $= -0,105^\circ$.

Beim Titrieren der optisch untersuchten Lösung mittelst $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyds stellte sich nun erstens heraus, daß eine freie zweibasische Säure vorlag; und die Untersuchung des gewonnenen sekundären Natriumsalzes zeigte ferner, daß die Säure *ein stark nach rechts drehendes Ion* besitzt. Die wäßrige Lösung der d-1,3-Dioxyglutarsäure, 0,3782 g, blieb nämlich noch sauer als rasch in der Kälte 45 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge hinzugesetzt wurden (berechnet 46,12 $\frac{n}{10}$ -Alkali zur Neutralisation) und blieb endlich nach weiterem Zusatz von 4,3 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyd bei längerem Erwärmen alkalisch. Das Wasser wurde nun bei 25 mm Druck abdestilliert, und das zurückbleibende Salz, berechnet 0,4798 g, in Wasser bis zum Gesamtgewicht 11,990 g gelöst; gefunden $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohr $= +0,9^\circ$, woraus sich $[\alpha]_D^{20}$ als $+22,25^\circ$ für $C_5H_6O_6Na_2$ berechnet. Als nun versucht wurde, hieraus, nach Zusatz von 50,3 ccm $\frac{n}{10}$ -Chlorwasserstoff usw., durch Ausziehen mit heißem Äther die freie d-1,3-Dioxyglutarsäure zurückzugewinnen, erhielt ich nur 0,35 g eines Säuresirups. Ich vermute, daß durch den kleinen Überschuß (1 ccm) zugesetzter $\frac{n}{10}$ -Chlorwasserstoffsäure eine Wasserabspaltung unter Bildung von d-1-Oxyglutaconsäure stattgefunden hat (man vergleiche das weiter unten beschriebene Verhalten der raumisomeren Trioxyadipinsäuren gegen Kochsalz und Essigsäureanhydrid). Jedenfalls wird es hierdurch klar, daß die d-1,3-Dioxyglutarsäure äußerst unbeständig ist, wodurch ebenfalls die bei der Oxydation von d-Threo-1,4-dioxyvalerolacton erhaltene geringe Ausbeute verständlich wird.

Vergleicht man nun die soeben beschriebenen Eigenschaften der d-1,3-Dioxyglutarsäure mit denen einer optisch aktiven 1,3-Dioxyglutarsäure, welche Kiliani,¹⁾

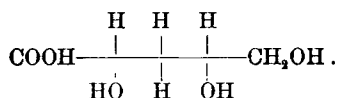
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1238 (1907); vgl. ebenda **18**, 638, 2514 (1885); **38**, 2671, 3624 (1905).

nebst optisch inaktiver Meso-1,3-dioxyglutarsäure bei der Oxydation von α -Isosaccharinsäure bzw. aus der entsprechenden dreibasischen Säure,



durch Abspaltung von Kohlendioxyd erhalten hat, so kommt man zur festen Überzeugung, daß Antipoden vorliegen. Kiliani's Säure schmilzt bei 125° und gibt in wäßriger Lösung eine spezifische Drehung von $+3,9^\circ$; das sekundäre Chininsalz schmilzt bei 156° und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Da die oben angegebene Raumformel der α -Isosaccharinsäure als sichergestellt gelten darf (s. unten), so können sich hieraus bei der Oxydation zu der dreibasischen Säure und darauffolgender Abspaltung von Kohlendioxyd nur 1-1,3-Dioxyglutarsäure und Meso-1,3-dioxyglutarsäure bilden.

Über die l-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäure,



Das Lacton dieser Säure — l-Erythro-1,4-valerolacton — entsteht bei der Behandlung von l-Arabinose mit 8fach normaler Natronlauge höchstwahrscheinlich in ebenso großer Menge wie das soeben beschriebene d-Threoderivat, aber seine Trennung, namentlich von dem noch vorhandenen d-Threolacton, sowie auch von dem dl-1-Oxybutyrolacton, ist mit solchen außerordentlich großen Schwierigkeiten verbunden, daß es mir erst in der letzten Zeit gelang, dasselbe in kleiner Quantität in völlig reinem Zustande zu isolieren. Doch ist schon folgendes sichergestellt; das Lacton ist stark linksdrehend, $[\alpha]_D^{20} = -45^\circ$ bis -55° ; und ebenfalls das hieraus mittelst $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyds sich bildende Natriumsalz, $[\alpha]_D^{20}$ ungefähr -20° . Es geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in Meso-1,3-dioxyglutarsäure über.

Durch die Isolierung eines prächtigen, bei 150° schmelzenden Phenylhydrazids, $[\alpha]_D^{20} = -8.93^{\circ}$, wurde endlich zweifellos festgestellt, daß in demselben der Antipode eines d-Erythro-1,4-valerolactons vorlag, welches letzteres neben l-Threo-1,4-valerolacton in größerer Menge (s. unten) bei dem entsprechenden Versuche mit l-Xylose erhalten worden ist.

Ich kehre nun zu den drei Fraktionen nicht identifizierter Saccharine A, B und C aus l-Arabinose zurück. Nachdem festgestellt wurde, daß 0,339 g von Fraktion C, 16,95 g, $[\alpha]_D^{20} = -18,55$, bei der Neutralisation 26,43 ccm $n/_{10}$ -Alkali verlangten, gab der übrige Teil, mit 49,4 g Brucin usw. behandelt, durch Umkrystallisieren aus Alkohol im ganzen in zwei Fraktionen 42,45 g Brucinsalze, die zwischen $165\text{--}177^{\circ}$ schmolzen; aus den alkoholischen Mutterlaugen wurden dann mittelst Ätzbaryts usw. 6,6 g dunkelgefärbte Saccharine zurückgewonnen, welche deshalb acyliert und schließlich wieder in 5,25 g Saccharine zurückverwandelt wurden. Darauf folgende Behandlung mit Chinin usw. gab nur 1,2 g des in Alkohol schwer löslichen d-Threosalzes; die zurückgewonnenen Saccharine, 4,35 g, nochmals acyliert, gaben endlich 3,05 g Saccharine mit $[\alpha]_D^{20} = -9,52^{\circ}$. Zweimaliges Ausziehen derselben mit je 300 ccm heißen Äthers hinterließ 1 g eines steifen, optisch inaktiven Säuresirups; 0,32 g desselben verlangten zur Neutralisation 20,83 ccm $n/_{10}$ -Natriumhydroxyd, während nach der Theorie ebensoviel eines C_6 -Saccharins 19,76 ccm $n/_{10}$ -Alkali bedarf. Es ist deshalb höchstwahrscheinlich, daß sich selbst mit achtfach normalem Alkali eine ganz geringe Menge optisch inaktiver C_6 - und C_6 -Saccharine aus Zuckerarten bildete, die durch Synthese aus den niederen Spaltungsstücken entstanden sind; ganz ähnliche Erfahrungen wurden z. B. auch noch bei der Diose, der l-Xylose und bei den drei gewöhnlichen Hexosen gemacht.

Die oben erwähnten, aus Fraktion C erhaltenen Brucinsalze, 42,45 g, vom Schmelzp. $165\text{--}177^{\circ}$, gaben

nun beim Umkrystallisieren aus 300 ccm heißem absolutem Alkohol 31,2 g Krystallprismen, die bei 170 bis 172° schmolzen und $[\alpha]_D^{20} = -36,5^\circ$ besaßen;¹⁾ und darauf beim Konzentrieren 5,02 g mehr eines ähnlichen Salzes. Die hieraus mit Bariumhydroxyd usw. gewonnenen Saccharine, 7,53 g, zeigten $[\alpha]_D^{20} = -27,1^\circ$. Nach dem Schütteln in der Kälte mit wenig Äther blieben hiervon 6,09 g, $[\alpha]_D^{20} = -29,2^\circ$, ungelöst; und diese gaben bei der Behandlung mit Chinin usw. im ganzen 6,31 g mehr rohes, in Alkohol schwer lösliches d-threo-C₅-metasaccharinsaures Chinin, Schmelzp. 150—165°. Die aus den Mutterlaugen mittelst Bariumhydroxyds usw. freigesetzten Saccharine, 3 g, gaben $[\alpha]_D^{20} = -27,84^\circ$; sie wurden deshalb durch Schütteln mit 50 ccm kaltem Äther in 0,87 g ätherlösliches Öl I, $[\alpha]_D^{20} = -21,51^\circ$ und in 2,01 g Öl II, $[\alpha]_D^{20} = -31,9^\circ$, zerlegt.

Öl I nahm nun im ganzen in der Wärme 75,6 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyd bis zur dauernden alkalischen Reaktion auf: das nach Abdestillieren des Wassers in ge-

¹⁾ Das Salz enthielt zweifellos freies Brucin; bei der fraktionierten Umkrystallisation der saccharinsauren Salze mit den Alkaloiden hat man immer mit folgenden Schwierigkeiten zu kämpfen: Es können sich erstens die freien Alkaloide durch Dissoziation namentlich beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bzw. beim Abdestillieren der Mutterlaugen unter vermindertem Drucke gleichzeitig mit den Salzen abscheiden. Zweitens bilden sich sehr oft Mischkrystalle von zwei saccharinsauren Salzen, welche sich ganz wie ein völlig einheitliches Salz verhalten; man ist deshalb nie sicher, daß eine reine Substanz vorliegt, bis man durch die Überführung in andere Salze bzw. in krystallinische Säurephenylhydrazide hierfür weitere Bestätigung gefunden hat. Schließlich wurden die Saccharinsäuren aus den Alkaloidsalzen immer in ganz verdünnter, heißer, wäßriger Lösung durch Zusatz von heißem, verdünntem Bariumhydroxyd, anderthalbmals der berechneten Menge, freigesetzt. Das, wenn nötig, durch längeres Kochen in den krystallinischen Zustand übergeführte Alkaloid wird dann, nach dem Abkühlen, abfiltriert, und noch in Lösung vorhandenes Chinin durch dreimaliges Ausziehen mit Äther, bzw. Brucin durch fünfmaliges Extrahieren mit Benzol entfernt.

wohnter Weise erhaltene Natriumsalz, berechnet 1,172 g, zeigte in 4 prozentiger wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = -4,95^\circ$.

Öl II, ebenso behandelt, nahm 163,46 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge auf und das erhaltene Salz, berechnet 2,663 g, zeigte ebenfalls $[\alpha]_D^{20} = -4,95^\circ$.

Die Saccharine aus I und II wurden deshalb durch Zusatz der berechneten Menge $\frac{n}{10}$ -Chlorwasserstoff usw. freigesetzt und im ganzen 2,71 g (Ätherauszug) zurückgewonnen; diese gaben bei der Behandlung mit Brucin usw. im ganzen 11,74 g krystallinische Salze, deren spezifisches Drehungsvermögen zwischen $-29,08^\circ$ und $30,74^\circ$ wechselte. Bei Auflösen derselben in 5 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol schied sich nun nach längerem Stehen und Kratzen eine Krystallfraktion I, 4,04 g, Schmelzpunkt $170-175^\circ$, mit $[\alpha]_D^{20} = -29,53^\circ$ ab; die in der Mutterlauge bleibenden Salze wurden nun in 20 ccm heißem Alkohol gelöst und beim Abkühlen fand eine rasche Abscheidung einer zweiten Fraktion statt; Prismen, 5,43 g, die zwischen 180 und 185° schmolzen und $[\alpha]_D^{20} = -33,53^\circ$ zeigten.¹⁾ Die hieraus gewonnenen Saccharine, 0,92 bzw. 1,3 g, gaben in beiden Fällen sehr leicht in kaltem Alkohol lösliche Chininsalze; und die deshalb nochmals freigesetzten Saccharine, 0,75 bzw. 0,95 g, gaben nun endlich bei der Behandlung mit je 0,75 bzw. 0,95 ccm Phenylhydrazin und Alkohol schön krystallisierte Säurehydrazide.

l-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid. Die kleinere Portion erstarrte in ganz kurzer Zeit vollständig und gab nach 38 stündigem Stehen, Zusatz von Essigäther usw. 0,95 g fast völlig reines Hydrazid vom Schmelzp. $145-150^\circ$. Bei der zweiten Portion dagegen fand erst Krystallausscheidung nach dem Impfen statt, und das in ähnlicher Weise gewonnene Rohhydrazid wog nur 0,5 g und schmolz von $140-145^\circ$.

Die nun vereinigten Hydrazide, 1,45 g, wurden in

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 27.

20 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst; schon in der Wärme fingen rasch schneeweiße, schwere, konzentrisch gruppierte Nadeln an sich abzuscheiden. Nach 5 stündigem Stehen wurden 25 ccm Äthylacetat hinzugesetzt, abfiltriert und endlich mit kaltem Äther gewaschen. Ausbeute 1,06 g l-Erythrophenylhydrazid, Schmelzp. 150° , mit $[\alpha]_D^{20} = -8,93^{\circ}$, d. h. 0,3844 g Substanz und 9,2555 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre $= -0,36^{\circ}$.

0,1987 g gaben 0,4042 CO_2 und 0,1236 H_2O .

0,2101 g „ 22,3 ccm trocknen N_2 bei $22,2^{\circ}$ und 730,1 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$	Gef.
C	55,00	55,50
H	6,67	6,91
N	11,67	11,85

Das Hydrazid ist sehr schwer, selbst im kochenden Essigäther, löslich und kann auch aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden. Es liegt offenbar ein Antipode vor, da d-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäurehydrazid (s. u.) bei 150° schmilzt, $[\alpha]_D^{20} = +9,38^{\circ}$ besitzt und sonst in jeder Beziehung dem soeben beschriebenen l-Erythrohydrazid bis zur Verwechselung ähnlich ist. Ein Gemisch von je 0,1 g der antipodischen Hydrazide zeigte sich dagegen ganz bedeutend leichter in Alkohol löslich, als die Komponenten; die Lösung in 2 ccm Alkohol gab aber sehr bald beim Kratzen Krystalle; nach 5 stündigem Stehen, Zusatz von Essigäther usw. wurden 0,15 g dl-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid vom Schmelzp. 130° erhalten; offenbar liegt kein wahres Racemat vor.

Nach dem Mitgeteilten und namentlich auch bei Berücksichtigung der mit l-Xylose erhaltenen Resultate (s. u.) ist es klar, das sich aus l-Arabinose und 8 fach normaler Natronlauge nur zwei C_6 -Metasacharine in etwa gleichen Mengen bilden. Da es sehr wahrscheinlich ist, daß das rohe l-Erythro-1,4-valerolacton vom spezifischen Drehungsvermögen -28° bis -32° , welches mittelst

Chinins von dem d-Threoderivat möglichst befreit worden ist, bei der Behandlung mit Phenylhydrazin, Impfen usw. direkt in das reine Säurehydrazid übergeführt werden kann, so sollen hieraus dann im nächsten Herbste die optischen Konstanten usw. der reinen Brucin-, Chinin-, Natriumsalze dieser Säure festgestellt werden. Das Brucinsalz muß bei weit über 200° schmelzen und eine spezifische Drehung von ungefähr -33° zeigen; das Chininsalz (s. o.) ist im Gegensatz zu dem antipodischen d-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansauren Chinin (s. u.) in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, so daß die durch Synthese usw. erhaltene dl-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäure sich mittelst der Chininsalze leicht in die optischen Komponenten spalten lassen wird.

Endlich sei noch erwähnt, daß ein mit 4,5 g rohem l-Erythro-1,4-dioxyvalerolacton, $[\alpha]_D^{20} = -28,01^{\circ}$, und 18 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,21) bei 50° ausgeführter Oxydationsversuch, wobei im übrigen genau wie beim zweiten Versuche mit d-Threo- C_5 -lacton (s. o.) verfahren wurde, folgendes ergab. Es wurden 0,93 g selbst in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Kalksalze erhalten; diese gaben dann mit Oxalsäure usw. 0,2 g Meso-1,3-dioxyglutarsäure (Ätherauszug), welche zwischen 110 und 120° unter Bildung der festen Lactonsäure, $C_6H_6O_5$, schmolz und dann nachher gegen 170° sich wieder verflüssigte (s. u.).

Über die C_3, C_4 -Saccharinsäuren aus l-Arabinose. Die weitere Untersuchung von Fraktion A, 14,65 g, $[\alpha]_D^{20} = -2,47^{\circ}$ und von Fraktion B, 5,7 g, $[\alpha]_D^{20} = -9,15^{\circ}$ zeigte nun, daß vorwiegend dl-1-Oxybutyrolacton neben dl-Milchsäure und den beiden linksdrehenden 1,4-Dioxyvalerolactonen vorlag.

Aus einem Gemische von C_3, C_4 -Saccharinsäuren, in welchem die dl-Milchsäure vorwiegt, ist es vorteilhaft, durch Überführung in die Zinksalze und darauffolgende Krystallisation, schließlich aus 50 prozentigem Alkohol, diese Säure möglichst vollständig als Zinklactat abzu-

scheiden; die zurückbleibenden gummiartigen Zinksalze bestehen aber immer noch aus einem Gemische von C_3 , C_4 -Saccharinsäuren, in dem aber jetzt 1,3-Dioxybuttersäure vorwiegt. Man ist deshalb schließlich immer gezwungen — da ferner beide Säuren aus 20 prozentiger wäßriger Lösung ungefähr gleich leicht, bei oft wiederholtem Ausziehen, von Äther aufgenommen werden, und zweitens Ausschütteln eines öligen Gemisches mit wenig kaltem Äther ebenfalls ohne Erfolg ist — eine Trennung der Milchsäure von der 1,3-Dioxybuttersäure mittelst Brucins usw. auszuführen.

Das *Brucinsalz der dl-1,3-Dioxybuttersäure* schmilzt unter Zersetzung gegen 188° , gibt $[\alpha]_D^{20} = -27,23^\circ$,¹⁾ löst sich in 10 Tln. heißen absoluten Alkohols auf und scheidet sich selbst bei Gegenwart von Wasser, aber *vollständiger* bei dessen Abwesenheit, in durchsichtigen schweren, vierseitigen, an einem Ende zugespitzten Prismen sehr rasch ab; es findet hierbei eine kaum nennenswerte Spaltung in die optischen Komponenten statt.

Das *Brucinsalz der dl-Milchsäure* schmilzt dagegen bei 210° , gibt $[\alpha]_D^{20} = -29,05^\circ$,¹⁾ löst sich in 6 Tln. heißem absolutem Alkohol auf und scheidet sich dann oft, erst nach tagelangem Stehen, und selbst beim Impfen, äußerst langsam, aber schließlich ziemlich vollständig in wasserhellen, sehr schweren, würfelartigen Krystallen ab; die Gegenwart von Wasser verzögert in ganz auffallender Weise die Abscheidung von Krystallen.

Bei der Überführung eines Gemisches von C_3 - und C_4 -Saccharinsäuren in die Brucinsalze usw. scheidet sich deshalb zunächst beim Umkrystallisieren aus Alkohol immer das 1,3-dioxybuttersaure Salz, aber niemals völlig rein, und zuletzt dann dl-milchsaures Brucin in Würfeln ab. Ein kleiner Teil, 0,293 g, der Fraktion A aus l-Arabinose nahm nun beim Titrieren mit $\frac{n}{10}$ -Alkali 30,58 ccm auf: die Behandlung des Restes, 14,35 g, mit

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 18.

58 g Brucin usw. gab zunächst 19,2 g I, rohes 1,3-dioxybuttersaures Brucin, Schmelzp. 185—188°, $[\alpha]_D^{20} = -29,76^\circ$ und dann 17,44 g II, eines ähnlichen Salzes, Schmelzpunkt 185—187°, $[\alpha]_D^{20} = -29,96^\circ$ und endlich 10,5 g fast reines dl-milchsaures Brucin, Schmelzp. 206—208°. Die Mutterlaugen, mit Bariumhydroxyd usw. behandelt, gaben 3,93 g Saccharine zurück.

Fraktion B 5,7 g, $[\alpha]_D^{20} = -9,15^\circ$, ebenso mit 20 g Brucin usw. behandelt, lieferte 14,08 g rohes 1,3-dioxybuttersaures Brucin, Schmelzp. 185—188°; und dann aus den Mutterlaugen mittelst Bariumhydroxyds usw. 1,68 g Saccharine, welche mit den oben erwähnten 3,93 g vereinigt wurden. Diese lösten sich nun beim Schütteln mit wenig kaltem Äther größtenteils, 4,18 g, auf und gaben bei der Behandlung mit Zinkcarbonat usw. 1,27 g krystallisiertes Zinclaktat; das oben erwähnte Brucinlactat, 10,5 g, lieferte bei der analogen Behandlung 2,43 g mehr lufttrocknes Salz, $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, also im ganzen 3,7 g, entsprechend 2,22 g freier dl-Milchsäure.

d,l-1,3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid. Die oben erwähnten drei Fraktionen rohen 1,3-dioxybuttersauren Brucins, im ganzen 50,72 g, gaben nun mit 25 g krystallisiertem Bariumhydroxyd usw. 9,72 g sauer riechende Saccharine (Ätherauszug), welche durch Schütteln mit 50 ccm kaltem Äther in 5,62 g lösliche Öle, I, und in 4,13 g unlösliche Öle, II, $[\alpha]_D^{20} = -5,93^\circ$ getrennt wurden. Öl II enthält offenbar noch ungefähr 15 Proz. l-Erythro-1,4-dioxyvalerolacton; es gab aber dennoch bei der Behandlung mit je 4 ccm Phenylhydrazin und Alkohol — nach dem Impfen und 40 stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur — bei Zusatz von kaltem Essigäther, Reiben, endlichem Waschen mit kaltem Äther 3 g schneeweißes, optisch inaktives, bei 128—130° schmelzendes 1,3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid. Öl I, 5,62 g, gab bei der Behandlung mit Zinkcarbonat usw. 1,05 g mehr krystallisiertes Zinclaktat; und das aus den Mutterlaugen mittelst Schwefelwasserstoffs usw. zurück-

gewonnene Öl, 3,5 g (Ätherauszug), gab bei der Behandlung mit je 3,5 ccm Phenylhydrazin und Alkohol usw. 2,5 g mehr reines 1,3-dioxybuttersaures Phenylhydrazid, Schmelzp. 130°. Übrigens wurde eine sehr große Menge, mehr wie 150 g, dieses Hydrazids aus den verschiedenen Zuckerarten (Formose, Pentosen und Hexosen, am billigsten und in größter Ausbeute aus d-Galaktose bzw. durch Hydrolyse von Milchsucker) mittelst 8fach normaler Natronlauge dargestellt. Die Substanz, 2,4 g, löst sich in 100 ccm heißem Essigäther auf, und scheidet sich, 1,66 g, in schneeweißen, voluminösen Nadeln vom Schmelzpunkt 130—131° wieder ab; sie verbrennt sehr schwer.

0,1933 g gaben 0,4014 CO₂ und 0,1122 H₂O.

0,1921 g „ 0,4010 CO₂ „ 0,1240 H₂O.

0,2072 g „ 24,7 ccm trocknen N₂ bei 22,5° und 736,7 mm Druck.

	Berechnet für	Gef.	
	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₃	I	II
C	57,14	56,63	56,90
H	6,67	6,64	7,20
N	13,33	13,40	

Das dl-1-Oxybutyrolacton. Ein Gemisch von 50 g 1,3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid, 200 g Wasser und 80 g krystallisiertem Bariumhydroxyd wurde 7 Stunden lang in einem bei 100° gehaltenem Bade erhitzt; abgespaltenes Phenylhydrazin wurde durch fünfmaliges Ausziehen mit Äther entfernt. Das nach Beseitigung des Bariums usw. mittelst Äthers ausgezogene 1-Oxybutyrolacton, 22,4 g, wurde als ein gelbliches, in der Kälte sehr bewegliches, süßriechendes Öl erhalten, welches sich leicht in 20 Tln. kalten Äthers auflöst. Das Lacton wird erst nach Überführung in das Brucinsalz, darauffolgendes Umkrystallisieren usw. vollkommen farblos gewonnen. Das Brucinsalz und das Säurehydrazid sind überhaupt die einzig bis jetzt erhaltenen, gut charakterisierten Derivate; das Calcium-, Zink- bzw. Kaliumsalz stellen alle in Wasser äußerst leicht lösliche gummiartige Salze dar, welche sich erst bei Zusatz von Alkohol nach längerem Reiben in

krystallisierte Pulver umwandeln. Das Chininsalz schmilzt bei 150° , ist aber in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, während das Strychninsalz bis jetzt nur als ein in kaltem Alkohol leicht lösliches Gummi erhalten worden ist.

Die Dioxybuttersäure geht nun bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (s. u.) in dl-Äpfelsäure über; sie besitzt deshalb eine normale Kette von vier Kohlenstoffatomen mit einem der beiden Hydroxyle in der γ -Stellung. Es blieb deshalb nur noch festzustellen, ob das zweite Hydroxyl an das α - oder β -Kohlenstoffatom gebunden sei; dies gelang durch die Synthese der dl- β , γ - bzw. 2,3-Dioxybuttersäure und den exakten Nachweis (s. u.), daß dieselbe durchaus verschieden von der in Rede stehenden Säure ist.

dl-Äpfelsäure aus 1-Oxybutyrolacton. Dieser Versuch wurde unter meinen Augen von T. Dar Juan ausgeführt: ein Gemisch von 6,9 g dl-Lacton und 27,6 g Salpetersäure, spez. Gew. 1,21, gab nach 24 stündigem Erhitzen zwischen 50 und 60° beim Abdestillieren unter 25 mm Druck (Bad zuletzt 100°) 6,58 g eines öligen Rückstandes, welcher mit viel Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat 7 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade digeriert wurde. Das eingeeengte Filtrat lieferte im ganzen 2,82 g des in Wasser schwer löslichen Calcium-dl-malats.

2,7090 g Salz verloren nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum 0,2547 H_2O .

0,1819 g wasserfreies Salz gaben beim Glühen 0,0587 CaO.

	Ber. für $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$	Gef.
H_2O	9,47	9,40
Ca	23,26	23,05

Das übrigbleibende Salz, 2,4543 g, gab nun mit der berechneten Menge Oxalsäure usw. 1,8 g optisch inaktiv dl-Äpfelsäure, Schmelzp. 128° .

0,2271 g gaben 0,3002 CO_2 und 0,0943 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	Gef.
C	35,82	36,04
H	4,48	4,61

Das dl-2-Oxybutyrolacton und seine Oxydation zu dl-Äpfelsäure nach Versuchen von T. Dar Juan.

Die 2,3- oder β,γ -Dioxybuttersäure ist schon durch Synthese von Hanriot¹⁾ aus α -Chlorhydrin und Cyankalium dargestellt und flüchtig untersucht worden; es war deshalb nur nötig, seine Versuche unter exakten Bedingungen zu wiederholen. Eine Lösung von 22 g α -Chlorhydrin (Siedep. 120—125° unter 25 mm Druck, aus reinem Epichlorhydrin und Wasser bei 100° dargestellt) in 25 g Wasser wurde mit einer sehr konzentrierten wäßrigen Lösung von 16,25 g Cyankalium (1,25 Mol.) in der Kälte gemischt und nach 24 stündigem Stehenlassen 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man sättigt nun bei 0° mit Chlorwasserstoff, läßt 7 Tage lang stehen, filtriert von dem ausgeschiedenen Chlorkalium und Salmiak ab und destilliert endlich bei 25 mm Druck (Bad zuletzt 100°) ab. Tüchtiges Ausziehen, zuerst mit Äther und dann mit heißem Äthylacetat, gab 16,4 g fast völlig reines 2-Oxybutyrolacton als farbloses, leicht bewegliches Öl; 0,205 g desselben nahm beim Titrieren mit $\frac{n}{10}$ -Alkali in der Kälte nur 2,4 ccm und im ganzen 22,6 ccm desselben zur Neutralisation auf. Die Substanz ist deshalb ein Lacton und nicht eine freie 2,3-Dioxybuttersäure, wie Hanriot annahm. Der Rest wurde nun in wäßriger Lösung mit 62,1 g Brucin digeriert und dann hieraus durch Umkrystallisation aus Alkohol, im ganzen 75 g des reinen Salzes, Nadeln, Schmelzp. 170°, gewonnen. Das mittelst Bariumhydroxyds usw. freigesetzte reine 2-Oxybutyrolacton, 14 g, wurde dann für die folgenden Versuche benutzt.

dl-2,3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid. Ein homogenes Gemisch von 1 g 2-Oxybutyrolacton und je 1 ccm Phenylhydrazin und Alkohol erstarrte nach kurzer Zeit vollständig und gab nach 24 stündigem Stehen, Zusatz von Essigäther usw., 1,2 g bei 93° schmelzendes Rohhydrazid.

¹⁾ Annales de chim. et de phys. (5) 17, 104.

Die reine Substanz schied sich beim Lösen in wenig heißem Äthylacetat in schneeweißen Nadeln vom Schmelzpunkt 99° in großer Menge heraus.

0,2248 g gaben 27,8 ccm trocknen N_2 bei 23° u. 731 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_3$	Gef.
N	13,33	13,30

dl-Äpfelsäure aus 2-Oxybutyrolacton. Ein Oxydationsversuch mit 6 g *dl*-2-Oxybutyrolacton und 24 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,21), bei dem in ganz analoger Weise verfahren wurde wie bei dem entsprechenden Versuche mit 1-Oxybutyrolacton, gab 1,4 g Calcium-*dl*-malat.

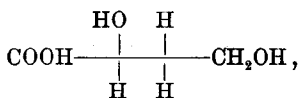
1,2230 g Salz verloren nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum 0,1161 H_2O .

0,2665 wasserfreies Salz gaben beim Glühen 0,0866 CaO .

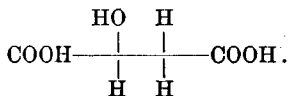
	Ber. für $CaC_4H_4O_5, H_2O$	Gef.
H_2O	9,47	9,41
Ca	23,26	23,21

Eine Portion, 0,4572 g, des wasserfreien Salzes mit Oxalsäure usw. behandelt gab 0,34 g optisch inaktive Äpfelsäure vom Schmelzp. 128° ; der Schmelzpunkt blieb unverändert, als sie mit einer gleichen Menge *dl*-Äpfelsäure aus 1-Oxybutyrolacton gemischt wurde.

Über die d-1,3-Dioxybuttersäure,



und ihre Überführung in d-Äpfelsäure,



Da mir die Spaltung der *dl*-Glycerinsäure in ihre optischen Komponenten mit der größten Leichtigkeit mittelst der Chininsalze gelang,¹⁾ so hoffte ich in ganz analoger Weise eine Zerlegung der ähnlich konstituierten *dl*-1,3-Dioxybuttersäure in ihre Bestandteile zu erreichen.

¹⁾ Vgl. Anderson, Am. chem. Journ. 42, 409 (1909).

Beim Umkrystallisieren des in Alkohol leicht löslichen Chinin-dl-1,3-dioxybutyrats (s. oben), Schmelzpt. 150° , aus zwei Teilen heißen Wassers schied sich nun tatsächlich das d-Chininsalz,¹⁾ Schmelzpt. 150° , $[\alpha]_D^{20} = -110^{\circ}$, in großer Menge in Nadeln ab. Die Spaltung in die optischen Komponenten gelingt aber noch viel leichter und in sehr vollkommener Weise mittelst Brucins.

Das aus 7,7 g dl-1-Oxybutyrolacton und 26 g Brucin dargestellte Salz wurde in 35 g heißem Wasser gelöst; es schieden sich rasch 8,65 g wasserhelle, rechtwinklige, oft quadratische Tafeln ab, die dann nochmals aus 7,6 g Wasser umkrystallisiert wurden. Man erhielt 6,87 g des reinen d-1,3-dioxybuttersauren Brucins, $C_{23}H_{28}N_2O_4$, $C_4H_8O_4 \cdot 4H_2O$, welches beim Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum 0,830 g Wasser verlor, d. h. 12,1 Proz., während sich 12,3 Proz. berechnet. Das wasserfreie Salz schmolz nun unter Zersetzung bei 188° und hatte ein spezifisches Drehungsvermögen von $-20,15^{\circ}$; d. h. 1,012 g Salz und 24,280 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -1,63^{\circ}$.

Ein zweiter Versuch mit 22,4 g dl-1-Oxybutyrolacton und 80 g Brucin gab beim Lösen des Salzes in 100 g Wasser 34,34 g Krystalltafeln, welche nochmals aus 44 g Wasser umkrystallisiert 26,48 g des reinen d-1,3-dioxybuttersauren Brucins lieferten; dasselbe verlor 3,23 g Wasser beim Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum (d. h. 12,2 Proz. Wasser) und zeigte dann $[\alpha]_D^{20} = -20,58^{\circ}$, d. h. 1,1720 g Salz und 28,2293 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohr $= -1,66^{\circ}$.

Nach vorläufigen Versuchen zeigt das mittelst Bariumhydroxyds usw. freigesetzte d-1-Oxybutyrolacton, wie auch das hieraus dargestellte d-1,3-dioxybuttersaure Calcium, ein spezifisches Drehungsvermögen¹⁾ von $+20^{\circ}$.

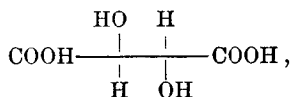
Das aus 23,25 g wasserfreiem d-1,3-dioxybuttersaurem Brucin, $[\alpha]_D^{20} = -20,58^{\circ}$, mittelst Bariumhydroxyds dargestellte d-1-Oxybutyrolacton, 4,17 g, wurde nun mit

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 18.

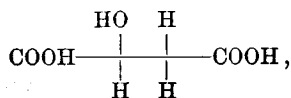
16,8 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,21) 45 Stunden lang bei 45—50° erhitzt. Man erhielt nach dem Abdestillieren unter 25 mm Druck (Bad am Ende 70°) 5,5 g eines öligen Rückstandes, welcher nach dem Digerieren in wäßriger Lösung mit 1,8 g gepulvertem Calciumhydroxyd usw. kein in Wasser schwer lösliches Kalksalz lieferte. Die Salze wurden deshalb aus der stark eingeeengten Lösung mit Alkohol gefällt. Die über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Calciumsalze wogen 5,14 g und enthielten 21,72 Proz. Calciumoxyd. Der Rest wurde nun mittels Oxalsäure von Calcium befreit: das wäßrige Filtrat, mit der berechneten Menge Chinin¹⁾ usw. behandelt, gab im ganzen durch Krystallisation 4,74 g schwer in kaltem Wasser lösliche Chininsalze, Schmelzp. 160—170°. Hieraus wurden mittels Bariumhydroxyd usw. 3,9 g Chinin und 0,65 g Krystalle (Ätherauszug) erhalten; letztere gaben nach dem Pulvern und Waschen mit wenig kaltem Äther 0,38 g reine d-Äpfelsäure, Schmelzp. 98—100°, $[\alpha]_D^{20} = +3,07^\circ$; d. h. 0,3734 g Säure und 8,9213 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohr = $+0,125^\circ$. Die Substanz, 0,3734 g, nahm darauf in der Kälte (Lackmus) sofort 55,9 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge auf und es trat erst bei Zusatz der letzten Tropfen eine ganz schwach alkalische Reaktion auf. Das hierdurch gebildete sekundäre Natriumsalz, berechnet 0,4971 g $C_4H_4O_5Na_2$, wurde in Wasser zu dem Gesamtgewicht 13,7576 g aufgelöst ($p = 3,613$); gefunden $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre = $+0,3^\circ$, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = +8,29^\circ$ berechnet.¹⁾ Die endlich hieraus mit 55,9 ccm $\frac{n}{10}$ -Chlorwasserstoff usw. zurückgewonnene d-Äpfelsäure, 0,32 g,

¹⁾ Spezielle Versuche mit Kahlbaumscher l-Äpfelsäure zeigten, a) daß die freie Säure Krystalle aus Äther vom Schmelzp. 100° $[\alpha]_D^{20} = -2,16^\circ$, gibt; b) daß das aus 0,840 g Äpfelsäure mittelst 122,77 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyd usw. dargestellte sekundäre Salz, $C_4H_4O_5Na_2$, berechnet 1,092 g, ein spezifisches Drehungsvermögen von $-8,35^\circ$ besitzt (gefunden $[p = 4,0]$ $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $-0,675^\circ$); c) daß das II Chininsalz beim Auflösen in 35 Tln heißen Wassers sich in großer Menge beim Abkühlen in durchsichtigen Nadeln, Schmelzp. 182°, abscheidet.

gab beim Mischen von 0,1 g mit ebensoviel l-Äpfelsäure, Lösen in Wasser, Eindampfen, 0,2 g rohe dl-Äpfelsäure, Schmelzp. 115—125°, oder nach dem Waschen mit wenig kaltem Äther 0,1 g reine dl-Äpfelsäure, Schmelzp. 128°. Hiernach lag ohne Zweifel d-Äpfelsäure vor, welche Bremer¹ zuerst aus d-Weinsäure,

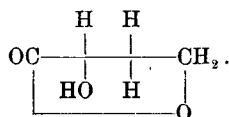


durch Reduktion mittelst Jodwasserstoffs erhalten hat, und die deshalb die absolute Raumformel,



besitzen muß.

Das l-1-Oxybutyrolacton,



Wie oben erwähnt, gab das aus 7,7 g dl-1-Oxybutyrolacton und 26 g Brucin dargestellte Salz beim Umkrystallisieren zunächst 8,65 g Krystallwasser enthaltendes d-Brucinsalz; das wäßrige Filtrat gab 26,5 g Salze zurück, woraus beim Lösen in 15 ccm Wasser sich eine zweite Krystallfraktion abschied — 6,62 g oder 5,77 g wasserfreies Salz, $[\alpha]_D^{20} = -26,2^\circ$ — die offenbar vorwiegend aus racemischem Salze bestand. Die aus dem Filtrate zurückgewonnenen Salze, 21 g, schieden nach dem Lösen in 21 ccm heißem Alkohol 5,8 g durchsichtige, rechtwinklige Tafeln ab; und diese gaben dann, nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus je 60 ccm absolutem Alkohol, 3,55 g durchsichtige, an einem Ende zugespitzte Prismen, Schmelzp. 188°, $[\alpha]_D^{20} = -34,13^\circ$; d. h. 1,0535 g Salz und 25,2821 g Wasser gaben $[\alpha]$ im

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1574 (1875); 13, 352 (1880).

2-dem-Rohre = $-2,76^{\circ}$. Das l-1,3-dioxybuttersaure Brucin ist hiernach bedeutend schwerer in Alkohol löslich als das dl- oder das d-Salz — ist aber vorläufig noch nicht weiter untersucht worden. Endlich sei aber noch erwähnt, daß das d-1-Oxybutyrolacton bei der gewöhnlichen Behandlung mit dem gleichen Volumen Phenylhydrazin und Alkohol nur ein öliges, selbst in kaltem Essigäther leicht lösliches Säurephenylhydrazid lieferte.

II. Glykolylaldehyd und 8fach normale Natronlauge.

Es war nun zunächst wichtig, das Schicksal der Diose- bzw. der hieraus durch Spaltung des Dienols, $\text{HOCH}=\text{CHOH}$, gleichzeitig vorhandenen Oxymethylenmoleküle, $=\text{CHOH}$, bei Gegenwart von sehr konzentriertem Natriumhydroxyd durch den Versuch festzustellen. Zu meinem Erstaunen fand außer bedeutender Harzbildung und wohl spurenweiser Entstehung von Ameisensäure hauptsächlich Bildung von dl-1-Oxybutyrolacton statt; es konnte namentlich trotz peinlichster Bemühung keine Spur von dl-Milchsäure aufgefunden werden.

Es beweist dies, 1. daß Glycerinaldehyd bzw. Dioxyceton kein Zwischenprodukt bei der Zuckerbildung aus Formaldehyd bzw. Glykolylaldehyd sein kann, 2. daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Formaldehyd- und Diosemolekülen in alkalischer Lösung zunächst *nur* Tetrosebildung durch Vereinigung von 2 Mol. Glykolylaldehyd stattfindet, 3. daß die nach 2. gebildeten Tetrosemoleküle sich *nur* rückwärts in 2 Mol. Diose durch 2,3-Enolbildung usw. spalten können, **nicht** aber als 1,2-Dienole, $\text{CHOH}=\text{COH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, in Oxymethylen und Glycerinaldehyd zerfallen, 4. daß die gebildeten Aldotetrosemoleküle aus der alkalischen Lösung fortwährend durch Überführung in dl-1,3-Dioxybuttersäure entfernt werden.

Ein Gemisch von 56,5 g Dioxymaleinsäure und 80 g Wasser wurde unter fortwährendem Durchleiten von CO_2 -freier Luft zuerst $5\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 60° und dann noch eine Stunde lang weiter auf 100° erhitzt; die

wäßrige Lösung, welche hiernach 20 g Glykolylaldehyd enthält,¹⁾ wurde nun in gewohnter Weise in eine warme Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 50 g Wasser eingetragen, wobei ganz bedeutende Verharzung und Temperaturerhöhung stattfand. Nach weiterem sechsstündigem Erhitzen in dem kochenden Wasserbade, Zusatz von Chlorwasserstoff usw., erhielt man einen Auszug mittels heißen Essigäthers, welcher 16,4 g wog. Dieser gab nach dem Ausziehen mit kaltem Äther, Acylierung des unlöslichen Teiles usw. schließlich wieder im ganzen 7,3 g harzfreie Saccharine zurück; 0,292 g derselben verhielten sich beim Titrieren gänzlich wie Lactone und nahmen 28,2 ccm $\frac{N}{10}$ -Alkali auf (berechnet 28,6 ccm für $C_4H_6O_3$). Die Behandlung des Restes mit 26,9 g Brucin usw. gab dann durch Umkrystallisation 13,35 g 1,3-dioxybuttersaures Brucin, Schmelzp. 185—192°; das aus dem alkoholischen Filtrat mittelst Bariumhydroxyds usw. freigesetzte Öl, 3,9 g, wurde durch Lösen in 4 g Wasser und darauffolgendes fünfmaliges Extrahieren mit Äther in 2,15 g leicht bewegliches Öl und in 1,6 g dicken, kaum beweglichen Säuresirup zerlegt. Ersteres gab dann mit 8,4 g Brucin usw. 4,33 g mehr rohes 1,3-dioxybuttersaures Brucin, Schmelzp. 190°, während der dicke Sirup, ebenso mit 6,3 g Brucin usw. behandelt, 1,5 g Salz vom Schmelzp. 190—200° lieferte. Hiernach scheint dl-1-Oxybutyrolacton, dem wohl eine ganz geringe Menge synthetisch gebildeter C_5 , C_6 -Saccharine beigemischt ist, als Hauptprodukt vorzuliegen, was durch die folgenden weiteren Beobachtungen sichergestellt wird. Das aus allen krystallinischen und gummiartigen Salzen mittelst Bariumhydroxyds in Freiheit gesetzte Öl A, 5,5 g, wurde in 16,5 g Wasser gelöst und dann zwölfmal mit Äther extrahiert. Die von dem Äther aufgenommenen Saccharine, 2,6 g, nochmals in 7,2 g Wasser gelöst und zwölfmal mit Äther ausgezogen, gaben endlich 2,2 g in Äther

¹⁾ Diese Annalen 357, 291 (1907).

lösliche Öle, welche, bei der Behandlung mit Zinkcarbonat usw., nicht die geringste Andeutung für das Vorhandensein von dl-Milchsäure gaben. Das mittelst Schwefelwasserstoffs usw. zurückgewonnene Öl, 1,55 g, gab nun beim Mischen mit je 1,6 ccm Phenylhydrazin und Alkohol und nach dreitägigem Stehenlassen 1,69 g dl-1,3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid, Schmelzp. 128—130°.

Die übrigen in dem Wasser zurückgebliebenen Saccharine, 2,7 g, wurden durch Lösen in 5,4 g Wasser, 20maliges Extrahieren mit Äther in 1,9 g sehr bewegliches, in Äther eingegangenes Öl und in 1,25 g Säuresirup zerlegt; ersteres gab mit je 2 ccm Phenylhydrazin und Alkohol usw. 1,63 g reines Dioxybuttersäurehydrazid, während der dicke Sirup mit 3,5 g Brucin usw. 1,1 g krystallinische Brucinsalze, Schmelzp. 180—200°, und 3,5 g gummiartige, in Alkohol leicht lösliche Brucinsalze lieferte.

III. l-Xylose und achtfach normale Natronlauge.

Der Versuch mit 100 g l-Xylose, Schmelzp. 150°, und sehr konz. Natriumhydroxyd wurde viermal ausgeführt; die Trennung der hierbei gebildeten Saccharinsäuren konnte in den drei letzten Fällen auch mit Hilfe des Polarisikops verfolgt werden. Im Gegensatz zur l-Arabinose sind hier beide Chininsalze der antipodischen l-Threo- und d-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäuren in kaltem absolutem Alkohol schwer löslich; man erhält deshalb bei der Behandlung mit Chinin usw. zunächst immer Mischkrystalle dieser beiden Salze, die ganz konstant bei 165° schmelzen, $[\alpha]_D^{20} = -113,2^\circ$ geben, und daher längere Zeit für ein ganz einheitliches Salz angesehen wurden.

Obwohl d-erythro-1,3,4-trioxyvaleriansaures Chinin, $[\alpha]_D^{20} = -104^\circ$, ganz bedeutend schwerer als das l-Threo-salz, $[\alpha]_D^{20} = -119,5^\circ$, in Alkohol löslich ist, gelang es niemals durch Umkrystallisieren, Impfen usw. diese Mischkrystalle in die Komponenten zu spalten. Ferner gelingt

die Trennung der zwei 1,4-Dioxyvalerolactone, welche beide $[\alpha]_D^{20}$ ungefähr $+40^\circ$ besitzen, von den in großer Menge vorhandenen optisch inaktiven C_3, C_4 -Saccharinsäuren mittelst Chinins usw. in nur ganz unvollkommener Weise. Eine Abscheidung der C_5 -metasaccharinsäuren Chininmischkrystalle aus Alkohol durch Impfen usw. findet überhaupt erst statt, wenn das spezifische Drehungsvermögen des saccharinsäuren Gemisches über $+15^\circ$ liegt. Die Abscheidung der Mischkrystalle kommt daher bei stärker rechtsdrehenden Lösungen auch immer zu einem Stillstand, sobald der Gehalt der noch im Alkohol vorhandenen C_5 -Chininsalze auf 35 Proz. heruntersinkt.

Endlich ist auch noch zu erwähnen, daß bei l-Xylose und 8fach normaler Natronlauge die Harzbildung immer sehr gering war: man erhält deshalb regelmäßig über 75 g C_3, C_4, C_5 -Saccharine aus 100 g Zucker, worin schließlich auch die dl-Milchsäure in relativ bedeutend größerer Menge vorhanden war, als bei dem entsprechenden Versuche mit l-Arabinose — was nur durch die relativ größere Spaltung des 2,3-Dienols, $CH_2OH-COH=COH-CHOH-CH_2OH$, in Diose und Glycerinaldehyd erklärt werden kann.

Der aus 200 g l-Xylose in gewohnter Weise erhaltene Salzlückstand gab durch zweimaliges Ausziehen mit je 4 Litern heißem Äther 100,9 g Saccharine, welche nach dem Auflösen in 100 g Wasser, darauffolgendes 20maliges Extrahieren mit Äther in 59,1 g C_3, C_4 -Saccharine I, $[\alpha]_D^{20} = +4,0^\circ$, und in 31,65 g C_5 -Saccharine A, $[\alpha]_D^{20} = +24,0^\circ$, zerlegt wurden. Viermaliges weiteres Ausziehen des Salzlückstandes mit je einem Liter Äther gab im ganzen 16,45 g Saccharine B, $[\alpha]_D^{20} = -21,65^\circ$. Der nun mit kaltem Alkohol usw. ausgezogene Salzlückstand lieferte nach Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck und weiterem fünfmaligem Digerieren mit je einem Liter Äther 14,8 g Saccharine C, $[\alpha]_D^{20} = +28^\circ$ bis $+30^\circ$. Weiteres Ausziehen des Rückstandes, 34,0 g, mit 250 ccm heißem Essigäther gab endlich 12,2 g mehr

Saccharine D, $[\alpha]_D^{20} =$ über $+33^\circ$, während der unlösliche Teil jetzt fast nur aus Kochsalz, mit nur Spuren von Harz gefärbt, bestand.

Die Behandlung der Fraktionen A, B, C und D in wäßriger Lösung mit wenig überschüssigem Chinin bis zur dauernden alkalischen Lösung und die darauffolgende Umkrystallisation der möglichst von Wasser befreiten Salze aus 2 Tln. Alkohol gab im ganzen 97,24 g zwischen $160\text{--}165^\circ$ schmelzende d-Erythro-l-threo- C_5 -chininsalze; 31,87 g aus A, 18,45 g aus B, 21,42 g aus C und 25,5 g aus Fraktion D.

Die nun vereinigten alkoholischen Mutterlaugen lieferten mittelst Bariumhydroxyds usw. 44,9 g Saccharine zurück, welche, in 50 g Wasser gelöst, durch 20maliges Extrahieren mit Äther in 17 g C_3, C_4 -Saccharinsäuren II, $[\alpha]_D^{20} = +4,7^\circ$, und in 24,5 g Saccharine, $[\alpha]_D^{20} = +22,3^\circ$, zerlegt wurden. Letztere gaben nun bei der Behandlung mit Chinin usw. 31,95 g mehr d-Erythro-l-threo- C_5 -chinin, Schmelzp. $160\text{--}168^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -113,1^\circ$. Die aus den alkoholischen Mutterlaugen mit Bariumhydroxyd usw. zurückgewonnenen Saccharine, 14,85 g, wurden nun endlich durch Lösen in 15 g Wasser, 20maliges Ausziehen mit Äther in 5,75 g C_3, C_4 -Saccharine III, $[\alpha]_D^{20} = +9,36^\circ$, und in 8,4 g Saccharine, mit $[\alpha]_D^{20} = +19,83^\circ$, gespalten; letztere bestanden wohl zur Hälfte aus synthetisch gebildeten optisch inaktiven C_5, C_6 -Saccharinen und zur anderen Hälfte noch aus d-Erythro-l-threo-1,4-dioxyvalerolactonen.

Die C_3, C_4 -Saccharinsäuren aus l-Xylose. Die genaue Untersuchung zweier Fraktionen C_3, C_4 -Saccharine (aus einem früheren Versuche mit 100 g Xylose), 18,7 g $[\alpha]_D^{20} = +3,9^\circ$ und 7,95 g $[\alpha]_D^{20} = +5,44^\circ$, ergab folgendes: Die Trennungen mit Brucin, Zinkcarbonat usw. wurden in ganz analoger Weise und mit ebenso großer Sorgfalt, wie es oben ausführlich bei dem entsprechenden Versuche mit l-Arabinose beschrieben ist, ausgeführt. Man erhielt im ganzen 6,07 g reines, bei $130\text{--}131^\circ$

schmelzendes, optisch inaktives 1,3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid und 9,77 g krystallisierten d,l-Zinklactats.

Das d-Erythro-l-threo-1,4-dioxyvalerolactongemisch. Die oben erwähnten, in Alkohol schwer löslichen C₅-metasaccharinsäuren Chininmischkrystalle wurden gewöhnlich durch einmaliges Umkrystallisieren aus 8—10 Tln. heißen absoluten Alkohols von mechanisch niedergerissenen Chininsalzen anderer Saccharine befreit. Das spezifische Drehungsvermögen der Mischkrystalle, welche bei 165 bis 166° schmolzen, wurde regelmäßig bei -113° gefunden; und das hieraus mittelst Bariumhydroxyds usw. gewonnene, selbst in der Kälte leicht bewegliche, farblose Ölgemisch gab einmal $[\alpha]_D^{20} = +39,56^\circ$, und ein anderes Mal $[\alpha]_D^{20} = +42,2^\circ$. Höchstwahrscheinlich liegt ein Gemisch gleicher Teile d-Erythro- und l-Threo-1,4-dioxyvalerolacton vor, denn das mit der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -Natriumhydroxyd behandelte Lactongemisch und so erhaltene Gemisch der Natriumsalze, C₅H₉O₅Na, gab $[\alpha]_D^{20} = -3,15^\circ$; das Natriumsalz der l-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure muß nämlich $[\alpha]_D^{20} = -23,76^\circ$ geben, während das spezifische Drehungsvermögen des entsprechenden d-Erythrosalzes annähernd bei +20° liegen wird.

Ein mit 6 g Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = +42,2^\circ$, und 24,3 g Salpetersäure, spezifisches Gewicht 1,21, bei 50° während 48 Stunden ausgeführter Oxydationsversuch gab, bei darauffolgender direkter Behandlung mit viel Wasser, Calciumhydroxyd usw., keine in Wasser schwer löslichen Kalksalze; die deshalb in gewohnter Weise mit Alkohol gefällt und im Vakuum getrockneten Kalksalze, 6,52 g, enthielten 17,3 Proz. Calcium und gaben dann, bei der Umsetzung mit Oxalsäure, Behandlung mit Chinin usw., im ganzen 7,35 g in kaltem Wasser schwer lösliche Chininsalze, woraus zweifellos nach Kiliani¹⁾ die Meso- und l-1,3-Dioxyglutarsäuren zu gewinnen wären. Wie schon erwähnt, ist aber nun gerade in der letzten Zeit die Trennung und Reindarstellung der beiden C₅-

¹⁾ Vgl. Anmerkung S. 24.

Metasaccharine mittelst Brucins gelungen. Hier ist aber, im Gegensatz zu dem entsprechenden Versuche mit 1-Arabinose, das 1-Threo-1,4-dioxyvalerolacton äußerst schwierig in größerer Menge rein zu erhalten, während umgekehrt die Isolierung des reinen Lactons der d-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäure eine verhältnismäßig leichte Aufgabe ist. Das Brucinsalz der zuletzt genannten Säure besitzt $[\alpha]_D^{20}$ ungefähr -20° (noch nicht exakt festgestellt), schmilzt über 200° und ist selbst in 30 Tln. kochenden absoluten Alkohols äußerst schwer löslich; das Brucinsalz der 1-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure schmilzt bei 160° , gibt $[\alpha]_D^{20}$ ungefähr -34° und löst sich leicht in 6 Tln. heißen absoluten Alkohols. Obwohl man hiernach eine leichte Trennung des Lactongemisches mittelst der Brucinsalze erwarten könnte, so bilden dieselben tatsächlich miteinander eine ganze Reihe von Mischkrystallen, deren Schmelzpunkte zwischen 145 bis 200° und deren spezifischen Drehungsvermögen zwischen -32° und -22° liegen. Man muß sich deshalb begnügen, durch monatelang dauernde fraktionierte Krystallisationen die Spaltung in zwei Fraktionen möglichst weit zu vollenden, deren eine zwischen 190 — 200° schmilzt und $[\alpha]_D^{20}$ zwischen $-21,5^\circ$ und -24° gibt und deren andere zwischen 145 — 160° schmilzt und ein spezifisches Drehungsvermögen von -32° bis -34° besitzt. Dabei ist ferner auch noch ganz besonders darauf zu achten, daß kein freies Brucin¹⁾ in den einzelnen Fraktionen vorhanden ist.

Bei der Überführung der beiden Fraktionen in die freien Lactone, darauffolgender Behandlung mit Phenylhydrazin und Alkohol, Impfen usw., gelingt es dann leicht, durch Umkrystallisieren die beiden Säurephenylhydrazide in völlig reinem Zustande zu erhalten; es bleibt deshalb nur noch übrig, im nächsten Herbste, hieraus die reinen Lactone, bzw. die reinen Brucin-, Chinin-

¹⁾ Vgl. Anmerkung S. 27.

Natriumsalze usw. darzustellen und deren optische Konstanten genau zu bestimmen. Es gaben so z. B. 11,4 g d-Erythro-1-threo-1,4-dioxyvalerolactongemisch und 24 g Brucin I, bzw. 24,55 g Lactongemisch und 73 g Brucin II, folgendes Resultat.

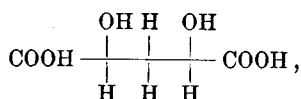
Versuch I. Die erste Umkrystallisation des Salzgemisches aus 6 g Wasser und 60 ccm Alkohol lieferte 21,62 g Krystalle (a) Schmelzp. $160-180^{\circ}$, welche in 300 ccm Alkohol aufgelöst zuerst 6,94 g, Schmelzp. 180 bis 190° , und dann 5,24 g einer zweiten Fraktion, Schmelzp. $185-187^{\circ}$, abschieden. Das ursprüngliche alkoholische Filtrat von (a) gab, beim Abdestillieren unter vermindertem Drucke, 28 g Salze, die in 100 ccm Alkohol aufgelöst 11,88 g Krystalle, Schmelzp. $185-192^{\circ}$, abschieden. Auf diese Weise hat man nun zunächst eine Zerlegung in 23,78 g zwischen $180-192^{\circ}$ schmelzende und in 18,65 g gummiartige in Alkohol, leicht lösliche Salze (s. u.) erreicht. Die weitere Umkrystallisation der hochschmelzenden Salze aus 4 g Wasser und 70 ccm Alkohol gab 7,65 g derbe, aus Prismen bestehende Krusten, Schmelzp. $190-200^{\circ}$; diese lieferten endlich beim Auflösen in 4,5 g Wasser und 50 ccm Alkohol, namentlich beim Kratzen und nach zweitägigem Stehenlassen, 5,72 g rohes d-erythro-1,3,4-trioxybuttersaures Brucin in der Form eines weißen Pulvers, „Schmelzpunkt $200-202^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -22,71^{\circ}$. Das hieraus mittelst Bariumhydroxyds gewonnene Rohlacton, 1,18 g (Ätherauszug), zeigte $[\alpha]_D^{20} = +54,8^{\circ}$ und gab bei der Behandlung mit 2,89 g Chinin usw. 4,85 g Chininsalze; diese bedurften 80 ccm kochenden Alkohol bis zur Lösung. Beim Abkühlen schied sich dann das d-erythro-1,3,4-trioxyvaleriansaure Chinin in glänzenden Nadeln 3,05 g, vom Schmelzp. 172° , ab; die eingeengte Mutterlauge gab noch 0,43 g ebenso reines Salz. Das spezifische Drehungsvermögen wurde als -104° bestimmt: d. h. 1,0119 g und 24,3090 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre Salz $= -4,2^{\circ}$.

d-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid. Die alkoholischen Mutterlaugen von dem oben erwähnten 5,72 g rohen d-Erythro-C₅-Brucinsalz gaben nun bei weiterem Umkrystallisieren aus $\frac{1}{2}$ Tl. Wasser und 10 Tln. Alkohol im ganzen noch 6,72 g rohes, zwischen 190—200° schmelzendes d-Erythrosalz; dasselbe wurde zunächst in 1,4 g Lacton und dann, mittelst 3,4 g Chinin usw., in 3,8 g Chininsalz, Schmelzp. 172°, $[\alpha]_D^{20} = -105,7^\circ$, übergeführt. Die nun vereinigten Chininsalze, vom Schmelzp. 172°, im ganzen 7,28 g, lieferten dann mittelst Bariumhydroxyds usw. 1,93 g rohen d-Erythrolactons. Ein homogenes Gemisch von 0,64 g dieses Lactons mit je 0,65 ccm Phenylhydrazin und Alkohol erstarrte in ganz kurzer Zeit vollständig; man erhielt, nach 24 Stunden und nach Zusatz von kaltem Essigäther usw., 0,88 g Rohhydrazid vom Schmelzp. 140—145°. Die Substanz löste sich in 10 ccm heißem Alkohol und es schieden sich rasch 0,68 g durchsichtige, konzentrisch gruppierte Nadelchen ab, welche nach 5 stündigem Stehen, Zusatz von 100 ccm Äthylacetat usw. abfiltriert wurden. Das Hydrazid schmilzt bei 150° und zeigt $[\alpha]_D^{20} = +9,38^\circ$, d. h. 0,3971 g Substanz und 9,6477 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre = +0,375°. Hiernach liegt zweifellos der Antipode des aus l-Arabinose erhaltenen l-Erythrohydrazids (s. o.) vor. Die Substanz ist ebenfalls äußerst schwer selbst in kochendem Essigäther löslich, gibt aber, wie schon erwähnt, beim Mischen mit einer gleichen Menge des Antipoden kein wahres, sondern ein bei 130° schmelzendes Racemat.

0,2076 g gaben 0,4202 CO₂ und 0,1272 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₄	Gef.
C	55,00	55,20
H	6,67	6,81

Meso-1,3-dioxyglutarsäure,



aus rohem d-Erythro-1,4-dioxyvalerolacton. Der oben erwähnte zweite Trennungsversuch mit 24,55 g d-Erythro-l-threo-C₅-lactongemisch und 73 g Brucin wurde bis jetzt nur soweit fortgesetzt, bis genügend rohes d-Erythro-Brucinsalz für einen Oxydationsversuch vorhanden war. Das nach einmaligem Lösen in Alkohol usw. zurückgewonnene Salzgemisch, 110 g, wurde zunächst mit 600 ccm absolutem Alkohol digeriert, bis das noch ungelöst bleibende Salz in ein weißes Pulver zerfiel. Man erhielt, nach dem Abkühlen usw. 53,9 g Krystallpulver, Schmelzp. 170–190°, $[\alpha]_D^{20} = -27,3^\circ$; die Umkrystallisation aus 20 g Wasser und 250 ccm Alkohol, unter Impfung mit d-Erythrosalz, gab dann rasch, innerhalb 24 Stunden, 21,21 g Salze, Schmelzp. 190–200°, $[\alpha]_D^{20} = -24,9^\circ$, woraus dann endlich, beim Lösen in 10 g Wasser und 100 g Alkohol, 16,35 g rohes d-Erythrosalz, Schmelzpunkt 198–200°, $[\alpha]_D^{20} = -23,2^\circ$, gewonnen wurde; dasselbe wurde mit 4,96 g eines ähnlichen Präparats $[\alpha]_D^{20} = -21,81^\circ$ aus Versuch I vereinigt. Das hieraus mittelst Bariumhydroxyds usw. gewonnene rohe d-Erythro-1,4-dioxyvalerolacton, 4,82 g, wurde nun mit 20 g Salpetersäure, spezifisches Gewicht 1,21, gemischt und 36 Stunden lang zwischen 45° und 50° erhitzt. 10 ccm des direkt mit Wasser zu einem Liter verdünnten Reaktionsgemisches nahmen 18,73 ccm $\frac{N}{10}$ -Alkali bis zur Neutralisation auf: der Rest, mit 3,5 g gepulvertem Calciumhydroxyd 4 Stunden lang gekocht, lieferte 1,94 g unlöslichen Calciumoxalat und beim starken Einengen des Filtrats im ganzen 0,74 g des sehr schwer löslichen Calciummeso-1,3-dioxyglutarats. Letzteres verlangte beim Digerieren auf dem kochenden Wasserbade ungefähr einen Liter Wasser bis zur vollständigen Lösung: es wurden nach dem Sättigen mit Kohlendioxyd, Kochen, Eindampfen usw. schließlich wieder 0,51 g Kalksalz in schweren Krystallen zurückgewonnen. Diese gaben dann, nach längerem Digerieren mit Wasser und 0,290 g krystallisierter Oxalsäure, Abdestillieren des Wassers bei vermindertem Drucke, Auf-

nahme in heißem Äther und darauffolgendes Einengen zu einem kleinen Volumen 0.18 g Meso-1.3-dioxyglutarsäure in durchsichtigen, tafelfartigen Krystallen, die zwischen 120 und 130° unter Wasserverlust schmolzen, dann aber sofort wieder erstarrten, um dann erst gegen 170° nochmals in den flüssigen Zustand überzugehen.

Die Analyse zeigt ferner auch, daß die Lactonsäure, $C_5H_6O_5$, schon bis zu etwa 50 Proz. mit der freien Dioxyglutarsäure gemischt war.

0,1789 g gaben 0,2563 CO_2 und 0,0763 H_2O .

	Ber. für $C_5H_8O_6$,	$C_5H_6O_5$	Gef.
C	36,59	41,10	39,07
H	4,88	4,11	4,74

Vergleicht man nun die oben erwähnten Eigenschaften der Säure mit denen einer optisch inaktiven Meso-1,3-dioxyglutarsäure, welche Kiliani seit mehr wie 20 Jahren in den Händen gehabt hat, so ist völlige Übereinstimmung vorhanden; zu erwähnen ist schließlich nur noch, daß Kiliani bei der Analyse der Säure, Schmelzpunkt 106° aufwärts, zuerst¹⁾ Zahlen für $C_5H_8O_6$, dann für $(C_5H_6O_5)_2 \cdot H_2O$ ²⁾ und endlich³⁾ für die Lactonsäure $C_5H_6O_5$ erhielt. Dabei erhöhte sich auch der angegebene Schmelzpunkt zuerst auf 164—165° und endlich bis auf 168°.

l-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid. Die oben erwähnten, aus Versuch I gewonnenen, gummiartigen, leicht in Alkohol löslichen Brucinsalze, 18,65 g, wurden nun zunächst in Wasser gelöst und die wäßrige Lösung nach einstündigem Kochen fünfmal mit Benzol extrahiert und dann sorgfältig in einem niemals höher als 50° erhitzten Bade bei 20 mm Druck abdestilliert. Die zurückbleibenden krystallinischen Salze gaben nun beim Lösen in 50 ccm Alkohol und längerem Stehen 10,94 g Krystalle vom Schmelzp. 155—160°, welche nochmals in 5 g Wasser und 60 ccm Alkohol aufgelöst sehr langsam 4,62 g fast

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2517 (1885).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2675 (1905).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1240 (1907).

reines l-threo-1,3,4-trioxyvaleriansaures Brucin, Schmelzpunkt $145-150^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -34,07^{\circ}$, in durchsichtigen, konzentrisch gruppierten, flachen Prismen abschieden; die Mutterlaugen gaben endlich 1,33 g mehr eines ähnlichen Salzes mit $[\alpha]_D^{20} = -33,47^{\circ}$. Sie wurden deshalb vereinigt und lieferten mit Bariumhydroxyd usw. 1,11 g l-Threo-1,4-dioxyvalerolacton (Ätherauszug) mit $[\alpha]_D^{20} = +42,5^{\circ}$. Das hieraus mittelst 2,72 g Chinin dargestellte Chininsalz schied sich beim Lösen in 30 ccm heißem Alkohol größtenteils ab; 2,14 g in voluminösen Nadeln, Schmelzp. $160-162^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -119,45^{\circ}$, d. h. 0,960 g Salz und 22,9890 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohr $= -4,84^{\circ}$. Das eingeeengte Filtrat gab 0,50 g mehr ebenso reines Salz. Endlich lieferte das hieraus zurückgewonnene Lacton, 0,8 g, beim Mischen mit je 0,8 ccm Phenylhydrazin und Alkohol nach 20 stündigem Stehenlassen, Zusatz von kaltem Essigäther usw. 1,1 g Rohhydrazid vom Schmelzpunkt $100-110^{\circ}$. Man erhielt dann die reine Substanz durch einmaliges Umkrystallisieren aus 90 ccm heißem Äthylacetat; 0,79 g schneeweiße voluminöse Nadeln vom Schmelzp. $110-112^{\circ}$ und mit $[\alpha]_D^{20} = -25,43^{\circ}$, d. h. 0,3721 g Hydrazid und 9,0081 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohr $= -1,02^{\circ}$.

0,1953 g gaben 0,3948 CO_2 und 0,1186 H_2O .

0,2069 g „ 21,6 trocknen N_2 bei $22,25^{\circ}$ und 730 mm Druck.

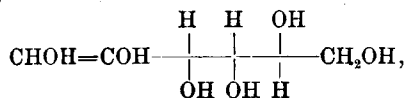
	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$	Gef.
C	55,00	55,12
H	6,67	6,76
N	11,67	11,65

dl-threo-1,3,4-trioxyvaleriansaures Phenylhydrazid. Die soeben mitgeteilten Eigenschaften des l-Threo-1,4-dioxyvalerolactons bzw. seine Derivate — des l-threo-1,3,4-trioxyvaleriansauren Brucins, Chinins bzw. des Phenylhydrazids — beweisen vollständig, daß in demselben ein Antipode des aus l-Arabinose in analoger Weise erhaltenen d-Threo-1,4-dioxyvalerolactons vorliegt. Eine weitere Bestätigung hierfür bietet die Isolierung des

racemischen Hydrazids. Ein Gemisch von je 0,1 g d-Threo- und l-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid wurde in Wasser gelöst und dann über Schwefelsäure im Vakuum von Wasser befreit. Das gut getrocknete und zerriebene Pulver schmolz unter vorheriger Erweichung bei 130°, löste sich leicht in 1 ccm heißem Alkohol auf, erstarrte aber sehr bald zu einem Kuchen von voluminösen Nadeln; nach Zusatz von 5 ccm Essigäther usw. erhielt man 0,14 g Säurehydrazid vom Schmelzp. 128—130° zurück. Es bildet sich also in diesem Falle im Gegensatz zu dem entsprechenden dl-Erythrohydrazid (s. o.) ein wahres Racemat, da sich nicht nur der Schmelzpunkt erheblich erhöht, sondern auch die Löslichkeit bedeutend verringert.

IV. d-Galaktose und 8fach normale Natronlauge.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, entstehen aus d-Galaktose unter den soeben genannten Bedingungen sehr viel dl-Milchsäure und dl-1,3-Dioxybuttersäure und vier optisch aktive C₆-Saccharinsäuren; es konnte hier mit besonderer Schärfe festgestellt werden, daß sich keine Spur der beiden stark rechtsdrehenden l-Threo- und d-Erythro-1,4-dioxyvalerolactone bildet, woraus zu schließen ist, daß keine Spaltung des 1,2-Dienols der d-Galaktose



in Oxymethylen und d-Lyxose stattgefunden hat, welche letztere dann selbstverständlich dieselben C₅-Metasaccharine wie l-Xylose geben müßte. Wohl aber trat hier wie in allen anderen Fällen eine geringe Bildung von allen denkbaren und deshalb optisch inaktiven C₅-Meta- und C₆-Meta- und Isosaccharinsäuren ein — durch Vereinigung der Spaltungsstücke, Oxymethylen, Diose, Triose und Tetrose —, wodurch die an und für sich schon schwierige Trennung der Isomeren ganz bedeutend er-

schwert wird. Ich habe schon früher betont,¹⁾ daß d-Galaktose bzw. die sieben anderen Glieder dieser Reihe bei der Behandlung mit Ätzalkalien unter Beibehaltung derselben Konzentration eine auffallend viel geringere Menge dl-Milchsäure als d-Glucose usw. liefert. Umgekehrt entsteht aber deshalb aus der d-Galaktosereihe um so mehr dl-1,3-Dioxybuttersäure. Das 2,3-Dienol dieser Reihe zerfällt nämlich in weit größerem Maßstabe in je 1 Mol. Diose und Aldotetrose, als das entsprechende 2,3-Dienol der d-Glucosereihe; das 3,4-Dienol der α - und β -d-Glucose zerfällt dagegen ganz bedeutend leichter in 2 Mol. Glycerinaldehyd als dasjenige der beiden d-Galctosen, wodurch die im ersteren Falle viel größere Menge gebildeter dl-Milchsäure verständlich wird. Aus genau denselben Gründen erhält man deshalb aus d-Glucose usw. mit Fehlingscher Lösung u. a. dgl. m. ungleich viel mehr dl-Glycerinsäure und weniger Glykolsäure und optisch aktive Trioxybuttersäuren, als bei der Anwendung von d-Galaktose.²⁾

Ich habe nun in der früheren Abhandlung irrtümlicherweise ein in Äther lösliches Saccharin, welches ein Brucinsalz vom Schmelzp. 193—194° und ein bei 125° schmelzendes Phenylhydrazid gab, als Parasaccharin angesehen³⁾; es lag offenbar dl-1-Oxybutyrolacton vor.

Ferner stellte es sich sehr bald bei der weiteren Untersuchung heraus, daß das von mir damals neben α -d-Galaktometasaccharin, Schmelzp. 144°, aus d-Galaktose und starker Natronlauge erhaltene und ganz richtig als β -d-Galaktometasaccharin⁴⁾ aufgefaßte Lacton mit Kilianis Parasaccharin identisch ist. Metasaccharin und Parasaccharin sind hiernach Raumisomere und nicht Strukturisomere; sie verhalten sich zueinander wie d-Mannon- und d-Gluconsäure und es bleibt deshalb nur

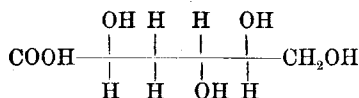
¹⁾ Diese Annalen 357, 300 (1907).

²⁾ Anderson, Amer. chem. Journ. 42, 402—406 (1909).

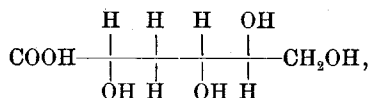
³⁾ Diese Annalen 357, 311 (1907).

⁴⁾ Diese Annalen 357, 304 (1907).

noch festzustellen (s. u.), welche von den beiden von mir früher für α - und β -d-Galaktometasaccharinsäuren angegebenen Raumformeln

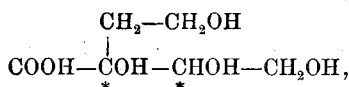


und

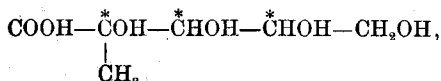


dem Meta- bzw. dem Parasaccharin zugeschrieben werden muß.

Hierdurch verschwinden nun die Parasacharine, d. h. die vier α - ω -Oxyäthyltrioxybuttersäuren¹⁾



aus der Literatur; die 3-Ketohexosen geben hiernach mit Ätzalkalien überhaupt nur Saccharinsäuren, d. h. α -methylierte Tetraoxyvaleriansäuren,



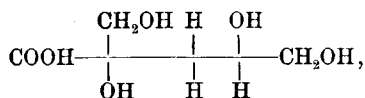
und, wie es sich durch die weitere Untersuchung zeigte, auch nur dann, wenn das angewandte Alkalihydroxyd ganz verdünnt ist. Bei der Anwendung von normalem bis 8fach normalem Metallhydroxyd spalten sich die 3-Ketohexosen wohl vorzugsweise neben der Rückwandlung in 2-Keto- und Aldohexosen, in Diose, Glycerinaldehyd und Aldotetrosen und geben deshalb keine Spur einer α -methylierten Pentonsäure.

Endlich müssen die beiden 2-Ketohexosen der d-Galaktosereihe, sowie die zwei 2-Ketohexosen der d-Glucoseereihe bei der Behandlung mit Ätzalkalien dieselben zwei Isosaccharinsäuren²⁾ der Rechtsreihe, α -Oxymethyl-1-

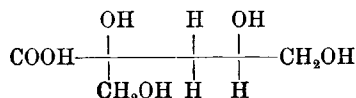
¹⁾ Diese Annalen **357**, 309 (1907).

²⁾ Diese Annalen **357**, 306 (1907).

threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure

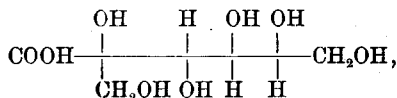


und α -Oxymethyl- δ -erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäure



geben. Diese werden nun erfahrungsgemäß¹⁾ ganz ähnliche Derivate liefern wie die Muttersubstanzen, 1-Threo-

¹⁾ Man vergleiche die Eigenschaften verschiedener Derivate der neulich von Spoehr, Amer. chem. Journ. **43**, 235, 245 (1910), entdeckten α -Oxymethyl-d-arabonsäure mit denen der entsprechenden d-Arabonsäure-Abkömmlinge. Das analoge α -Oxymethyl-d-lyxonsäurelacton ist nun gerade in der letzten Zeit von Hrn. Lucas im hiesigen Laboratorium in großer Menge bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von d-Galaktose mit Luft erhalten worden; Krystalle aus Essigäther vom Schmelzp. 107—108°, $[\alpha]_D^{20} = + 82,3^\circ$. Das Brucinsalz krystallisiert aus 95 prozentigem Alkohol in durchsichtigen flachen Nadeln, Schmelzp. 166°, $[\alpha]_D^{20} = - 27,6^\circ$. Das Chininsalz ist leicht in kaltem Wasser löslich, schmilzt bei 162° und gibt $[\alpha]_D^{20} = - 107,5^\circ$. Das Phenylhydrazid krystallisiert aus heißem Alkohol in schweren Krystallen, Schmelzp. 162°, $[\alpha]_D^{20} = - 11,06^\circ$. Die von Kiliani aus Lävulose und Cyanwasserstoff dargestellte Lävulosecarbonsäure [Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 3066 (1885); **19**, 1914 (1886); **23**, 449 (1890)] muß die Raumformel



d. h. einer α -Oxymethyl-d-gluconsäure, besitzen, weil das Brucinsalz, das Phenylhydrazid und noch andere Derivate nach noch nicht veröffentlichten Versuchen des Hrn. Rose durchaus dem Brucin- δ -Gluconat usw. gleicht. Die einzige andere mögliche Raumformel einer α -Oxymethyl-d-mannonsäure ist ausgeschlossen, weil die entsprechenden d-mannonsauren Abkömmlinge auffallend verschieden von denen der Gluconsäure sind. Übrigens hat auch noch Hr. Rose sehr sorgfältig nach einer solchen zweiten Lävulosecarbonsäure gesucht, aber ohne Erfolg, woraus zu schließen ist, daß die Blausäure durchaus asymmetrisch von der Lävulose aufgenommen wird [vgl. diese Annalen **357**, 231—232, 305 (1907)].

und d-Erythro-1,4-dioxyvalerolactone, die aus l-Xylose und 8fach normaler Natronlauge (s.o.) erhalten worden sind. Das längst bekannte und von Kiliiani¹⁾ genau untersuchte α -d-Isosaccharin, Schmelzp. 94° , $[\alpha]_D^{20} = +63^{\circ}$, gibt nun (s. u.) ein bei 164° schmelzendes Brucinsalz, $[\alpha]_D^{20} = -26,1^{\circ}$; das Kalium- bzw. Natriumsalz muß deshalb²⁾ schwach nach links drehen; gefunden³⁾ $[\alpha]_D^{20} = -6,2$ und $6,1^{\circ}$. Das Phenylhydrazid krystallisiert in voluminösen Nadeln, Schmelzp. 122° , $[\alpha]_D^{20} = +19,6^{\circ}$. Vergleicht man nun diese Konstanten mit denen der entsprechenden Derivate des l-Threo-1,4-dioxyvalerolactons, so ist die Ähnlichkeit oft ganz auffallend; ich glaube deshalb, daß es vollkommen gerechtfertigt ist, die Raumformel des α -Oxymethyl-l-threo-1,4-dioxyvalerolaktons für das α -d-Isosaccharin anzunehmen.

Das rohe, bis jetzt noch nicht völlig rein isolierte und als β -d-Isosaccharin angesehene Lacton (s. u.) ist nun ebenfalls rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20} =$ annähernd $+6^{\circ}$, gibt ein ziemlich stark nach rechts drehendes und in Wasser leicht lösliches Calciumsalz, und namentlich auch, gerade wie d-Erythro-1,4-dioxyvalerolacton, ein sehr hoch, über 200° , schmelzendes, in Nadeln krystallisierendes und äußerst schwer, selbst in kochendem Alkohol, lösliches Brucinsalz, $[\alpha]_D^{20} =$ ungefähr -20 bis -21° . Im Gegensatz zu dem entsprechenden, ganz besonders charakteristischen Salze des α -d-Isosaccharins ist nun das Chininsalz des β -d-Isosaccharins in kaltem Wasser und Alkohol bzw. das Calciumsalz ebenfalls in kaltem Wasser leicht löslich; eine Trennung eines Gemisches beider Substanzen läßt sich daher auf zweierlei Weise erreichen.

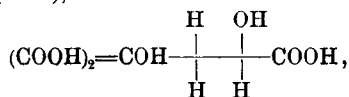
Das β -d-Isosaccharin ist auf folgende Weise entdeckt worden: beim Auskochen der rohen, aus Hexosen mittelst Kalks, Bariumhydroxyds bzw. normalen bis 8fach

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 631, 2514 (1885).

²⁾ Vgl. Anm. 1 S. 18.

³⁾ Ekenstein, Jorissen und Reicher, Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 384.

normalen Natriumhydroxyds erhaltenen Fraktionen von 1,3-dioxybuttersaurem Brucin, Schmelzp. 175—195°, mit 10 Tln. Alkohol blieb immer eine kleine Menge Salz ungelöst. Dasselbe krystallisierte aus 10 Tln. 95 prozentigem Alkohol in derben, wie Holzfasern aussehenden Nadeln, Schmelzp. 181°, $[\alpha]_D^{20} = -22,45^\circ$; es wurde jahrelang für ein einheitliches Salz angesehen, besteht aber einfach aus einem sehr beständigen Gemische der Brucinsalze von α - und β -d-Isosaccharin, welches, ganz analog einem ähnlichen Gemisch von l-threo- und d-erythro-1,3,4-trioxyvaleriansaurem Brucin (s. o.), wenn überhaupt, nur mit der größten Schwierigkeit durch Umkrystallisieren in die Komponenten gespalten werden kann. Das hierin vorhandene α -Isosaccharin läßt sich nun selbstverständlich auf zwei Wegen, d. h. durch Überführung in die Kalk- bzw. die Chininsalze, größtenteils beseitigen; die Mutterlaugen gaben dann das rohe β -Isosaccharin mit den soeben kurz angegebenen Eigenschaften.¹⁾ Die Ähnlichkeit der bis jetzt untersuchten Derivate mit den entsprechenden des d-Erythro-1,4-dioxyvalerolactons ist nun so auffallend, daß ich mich für berechtigt halte, dieses Saccharin als α -Oxymethyl- δ -erythro-1,4-dioxyvalerolacton anzusehen. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird ferner auch noch deshalb sehr wahrscheinlich, weil Kiliani bei der Oxydation eines möglichst vollständig von α -d-Isosaccharin befreiten Saccharinsäuregemisches mit Salpetersäure immer noch eine erhebliche Menge der dreibasischen Säure (s. o.),



¹⁾ Die Substanz soll selbstverständlich im nächsten Herbste völlig rein dargestellt und genau untersucht werden; sie wird sich voraussichtlich in viel größerer Menge aus Milchzucker bzw. Maltose mittelst Calciumhydroxyds bilden. Ferner ist zu erwarten, daß das Phenylhydrazid annähernd bei 150° schmelzen und aus Alkohol sehr schön krystallisieren wird.

erhielt;¹⁾ sie kann selbstverständlich nur noch aus β -d-Isosaccharin entstehen.

Der Versuch nun mit d-Galaktose und 8fach normaler Natronlauge ist dreimal ausgeführt und es sind dabei im ganzen 600 g Zucker angewandt worden.

100 g d-Galaktose lieferten neben wenig Zuckerharz ungefähr 10 g α -d-Galaktometasaccharin, 5–10 g β -d-Galaktometasaccharin, 5 g α - und β -d-Isosaccharin, 2 bis 4 g synthetisch gebildete, optisch inaktive C_5 - und C_6 -Saccharine und eine sehr große Quantität, 40–45 g, dl-Milchsäure und dl-1-Oxybutyrolacton; hätten sich nun auch die beiden stark nach rechts drehenden l-Threo- und d-Erythro-1,4-dioxyvalerolactone, d. h. aus d-Lyxose durch Zerfall des 1,2-Dienols der d-Galaktose usw., bei der Reaktion gebildet, so müßten, nach den entsprechenden Erfahrungen mit l-Xylose (s. o.), die C_3, C_4 -Saccharinsäuren, welche aus 50 prozentigen wäßrigen Lösungen mittelst Äthers ausgezogen werden, sicher eine Rechtsdrehung zeigen. Der dritte Versuch mit 200 g d-Galaktose wurde deshalb mit ganz spezieller Sorgfalt von diesem Standpunkte aus — aber mit negativem Resultat — durchgeführt.

Zahlreiche Versuche, das C_3, C_4, C_5 - bzw. das C_3, C_4, C_6 -Saccharinsäuregemisch durch Ausziehen mit kaltem und heißem Äther bzw. dann mit Essigäther usw. in drei Fraktionen, a) von C_3, C_4 -Saccharinsäuren, b) von C_5 -Meta- bzw. C_6 -Isosaccharinen, c) von C_6 -Metasaccharinen, zu zerlegen, zeigten nun — namentlich zuletzt mit Hilfe des Polariskops —, daß eine scharfe Trennung hierdurch niemals erreicht werden kann. Jede Fraktion besteht immer aus einem Gemische aller vorhandenen Saccharine; nur die relative Menge derselben ist verschieden, d. h.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2650 (1908); **42**, 2605 (1909): die von Kiliani bei einer ähnlichen Oxydation erhaltene und als neu angesehene 1,3,4-Trioxyadipinsäure, Schmelzp. 159–160°, $[\alpha]_D = +17,7^\circ$, kann nach weiter unten mitzuteilenden Beobachtungen nur als unreine α -d-Galaktometasaccharonsäure betrachtet werden.

der ätherische Auszug ist reich an C_3, C_4 -Säuren, der kalte Essigätherauszug reich an C_5 -Meta- bzw. C_6 -Isosaccharinen, und endlich befinden sich die C_6 -Metasaccharine vorwiegend in dem beim Digerieren mit wenig Essigäther in der Kälte sich ausscheidenden Teile. Von ganz speziellem Vorteile hat sich aber dennoch das Verfahren gezeigt, die von heißem Äther aufgenommenen Saccharine in dem gleichen Gewicht Wasser aufzulösen und dann 20 mal mit Äther auszuziehen; es gelang nur auf diese Weise, eine verhältnismäßig gute Trennung der C_3, C_4 -Säuren von den C_5 -Metasaccharinen zu erreichen. Ferner zeigten drei mit der größten Sorgfalt und möglichst gleichmäßig ausgeführte Versuche mit je 5 g Substanz in 10 g Wasser, daß bei 20 maligem Ausziehen mit Äther d-Threo-1,4-dioxyvalerolacton bis zu 26 Proz., α -d-Isosaccharin zu 20 Proz. und β -d-Dextrometasaccharin nur bis zu 6 Proz. von Äther aufgenommen wird. Eine Lösung von 5 g α -d-Saccharin (s. u.), Schmelzp. 160° , in 20 g Wasser, ebenso mit Äther ausgezogen, enthielt noch 4 g Substanz, mithin wurden 20 Proz. mittelst Äthers entzogen. Wie man sieht, gehen alle höheren Saccharine aus wäßriger Lösung in den Äther hinein, aber, wie sich zeigte, in weit kleinerem Maßstabe als bei der direkten Anwendung von Äther auf das von Wasser befreite Saccharinsäuregemisch. Endlich hat es sich oft als sehr vorteilhaft gezeigt, die noch in geringer Menge vorhandenen C_3, C_4 -Säuren durch tagelang fortgesetztes Eindampfen der wäßrigen Lösungen — selbstverständlich unter öfterem Zusatz von Wasser — zu verflüchtigen.

Erster Versuch. Das rohe, aus 100 g d-Galaktose usw. gewonnene Salzgemisch lieferte nach zweimaligem Digerieren unter gutem Umschütteln mit je 2 Litern Äther 47,6 g leicht bewegliche Öle I; nachheriges Ausziehen mit Alkohol gab noch 42 g Saccharine, welche mittelst heißen Essigäthers in 23,65 g lösliche Öle und in 18,55 g Rückstand zerlegt wurden. Die Acylierung des letzteren lieferte nach der Hydrolyse neben 10 g in Äther unlös-

löslichem Kochsalz und Zuckerharz 10,4 g harzfreie C_6 -Saccharine zurück. Der Essigätherauszug, 23,65 g, gab beim Digerieren mit einem halben Liter Äther 6,6 g mehr in Äther lösliche Öle, also im ganzen 54,2 g I; der unlösliche Teil, 17,05 g, war nun mit Krystallen durchdrängt und lieferte nach dem Lösen in 10 ccm heißem Alkohol, Zusatz von ebensoviel Essigäther, zweitägigem Stehenlassen usw. 3,86 g Krystallblätter von fast reinem α -d-Galaktometasaccharin, Schmelzp. 138—142°. Das Filtrat wurde nun mit der entacylierten Fraktion, 10,4 g, vereinigt und deren Gesamtgewicht in gewohnter Weise als 22,8 g bestimmt. Weiteres Digerieren mit viel heißem Äther bewirkte eine Zerlegung in 10,8 g Ätherauszug II und in 12 g C_6 -Saccharine, welche letztere dann beim Lösen in 8 ccm Alkohol, Zusatz von ebensoviel Essigäther usw. 2,94 g mehr α -Galaktometasaccharin vom Schmelzp. 138—142° abschied. Die Totalmenge des wirklich aus 100 g d-Galaktose usw. erhaltenen α -Metasaccharins betrug deshalb 6,8 g, doch war zweifellos noch eine erhebliche Menge in den verschiedenen Auszügen vorhanden,¹⁾ so daß die oben geschätzte Menge,

¹⁾ Die Abscheidung des α -Metasaccharins aus dem in Äther unlöslichen Saccharinsäuregemische gelingt selbstverständlich auch durch die Überführung in die Kalksalze und die Abscheidung des schwer löslichen α -d-galactometasaccharinsäuren Kalks (vgl. Kiliani, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1652 [1893]; 37, 1196 [1904]) nach wochenlangem Stehenlassen der konz. wäßrigen Lösungen am besten durch Zusatz von ebensoviel Volumenteilen Alkohol; es bleibt aber dann immer noch α -Metasaccharin bei den leicht löslichen Kalksalzen zurück. Obwohl sich nun auch das reine α -Galactometasaccharin aus heißen alkoholischen Lösungen beim Abkühlen bzw. Eindampfen und Zusatz von Essigäther fast gänzlich abscheidet, bleibt es bei Gegenwart anderer Saccharine oft in ganz erheblicher Menge in den Lösungen zurück. Absolut scharfe Trennungsmethoden für die Saccharine sind deshalb überhaupt kaum denkbar. Man muß zufrieden sein, wenn man nach monatelang dauernden fraktionierten Umkrystallisationen usw. zu der Überzeugung kommen kann, daß alle vorhandene Saccharine wirklich isoliert worden sind; ihre relative Menge läßt sich deshalb dann nur ungefähr schätzen, aber niemals exakt bestimmen.

10 g, jedenfalls nicht zu hoch ist. Das Alkohol-Essig-ätherfiltrat gab nach nochmaliger Acylierung usw. 5,3 g Saccharine zurück, woraus nach dem Lösen in wenig Alkohol, Impfen usw. kein α -Metasaccharin mehr sich abscheiden ließ. Die darauffolgende Behandlung mit 14,67 g Brucin lieferte dann beim Umkrystallisieren aus 95 prozentigem Alkohol 4,7 g β -d-galaktometasaccharinsaures Brucin, Schmelzp. 130—137°, in schweren derben Krusten; die weitere Umkrystallisation der im Filtrate noch vorhandenen Brucinsalze gab dann immer sehr langsam Mischkrystalle von α - und β -metasaccharinsauren Salzen (s. unten), deren Zerlegung in die Komponente durch weiteres Umkrystallisieren unmöglich ist.

Da nun ferner das β -d-Galaktometasaccharin ganz bedeutend leichter in Äther, Essigäther usw. löslich ist als das entsprechende α -Derivat, so enthielten die ätherischen Auszüge I und II auch noch eine ganz bedeutende Menge dieser Substanz. Alle diese Umstände machen deshalb die Schätzung des bei der Reaktion wirklich gebildeten β -Galaktometasaccharins sehr unsicher; ich halte es daher für sehr wohl möglich, daß die beiden Galaktometasaccharine, ebenso wie die zwei C_6 -Metasaccharine aus l-Arabinose bzw. l-Xylose in ungefähr gleichen Mengen entstehen.

Die C_3 , C_4 -Saccharinsäuren. Es wurde zuerst festgestellt, daß eine scharfe Trennung der dl-Milchsäure von den übrigen Saccharinen durch Behandlung einer ätherischen Lösung der acylierten Öle mit 10 prozentiger wäßriger Sodalösung¹⁾ ohne Erfolg ist. Der Ätherauszug I gab auf diese Weise nach der Hydrolyse usw. aus dem neutralen Anteile 13 g Saccharine A, und aus dem anderen in Soda löslichen Teile 37,6 g Säuren B zurück; die ersteren lieferten dann mit 49,7 g Brucin usw. 34,6 g 1,3-dioxybittersaures Brucin, Schmelzp. 190—192°, während die B-Säuren im ganzen nur 25,3 g dl-Zinklactat,

¹⁾ Diese Annalen 357, 239—240, 309 (1907).

entsprechend 15,2 g freier Milchsäure, gaben; und das aus dem Filtrate mittelst Schwefelwasserstoffs usw. zurückgewonnene Öl, 16,85 g, mit 66,93 g Brucin usw. digeriert, lieferte im ganzen 58,79 g rohes 1,3-dioxybuttersaures Salz, Schmelzp. 190—192°; der zweite Ätherauszug, 10,4 g ebenso mit 34,5 g Brucin behandelt, gab 30,4 g rohes 1,3-dioxybuttersaures Brucin, das zwischen 170—190° schmolz.

Das nun aus den vereinigten Brucinsalzen, 123,79 g, mittelst Bariumhydroxyds usw. freigesetzte rohe 1-Oxybutyrolacton, 23,1 g, lieferte beim Mischen mit je 23 cem Phenylhydrazin und Alkohol 15,68 g optisch inaktives, bei 128—130° schmelzendes 1,3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid. Da die aus den gummiartigen, in Alkohol leicht löslichen Hydraziden mittelst Bariumhydroxyds usw. zurückgewonnenen Saccharine bei der Überführung in die Brucinsalze zum Teil sehr hoch schmelzende und in heißem Alkohol äußerst schwer lösliche Salze, 7,7 g, Schmelzp. 200—215°, lieferten, wurde ein *zweiter Versuch* mit 300 g Galaktose, und zwar mit folgendem Resultate, ausgeführt. Die Hauptsaccharinmenge, 183,5 g, ursprünglich von Äther gelöst, wurde durch Schütteln mit kaltem, dann mit heißem Äther und durch Acylierung des noch ungelöst bleibenden Teils usw. in drei Fraktionen, 115 g a; 34,15 g b; 17,95 g c, zerlegt. Der alkoholische Auszug, 51 g, größtenteils von Kochsalz befreit, gab nach der Acylierung usw. neben 20 g Zuckerharz 33,3 g C₆-Saccharine, woraus sich mittelst Alkohol-Essigäthers 13,9 g α -d-Galaktometasaccharin abschied; die noch in den Mutterlaugen vorhandenen Saccharine, 19,4 g d, wurden dann in gewohnter Weise auf β -Metasaccharin ausgearbeitet (s. unten). Die Fraktion a wurde nun zunächst durch zweimaliges Auflösen in Wasser und darauffolgendes je 20maliges Extrahieren mit Äther in 46,7 g lösliche Öle und in 62,5 g in der wäßrigen Lösung zurückbleibenden Saccharinen zerlegt; die ersteren Öle gaben dann im ganzen nur 22,6 g krystallisiertes Zinklactat,

während die anderen zuerst durch viermaliges Digerieren mit je 400 ccm Äther in 38,5 g in Äther lösliche und in 24,0 g unlösliche Saccharine gespalten und dann einzeln mit Phenylhydrazin und Alkohol behandelt wurden. Es schieden sich aber nur 1,3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid, 29,58 g, Schmelzp. 125—130°, aus der von Äther gelösten Fraktion ab; die aus den vereinigten alkoholischen Filtraten nach der Hydrolyse mit Bariumhydroxyd zurückgewonnenen Saccharine, 44,8 g, wurden deshalb mit 159,9 g Brucin usw. behandelt und so endlich 72,75 g zwischen 178—200° schmelzendes 1,3-dioxybuttersaures Brucin erhalten; die oben erwähnte Fraktion b, 34,15 g, ebenso mit 124,9 g Brucin digeriert, gab 62,37 g mehr eines ähnlichen Salzes, Schmelzp. 175—190°. Das nun aus den vereinigten Brucinsalzen, im ganzen 135,12 g, mittelst Bariumhydroxyds freigesetzte rohe 1-Oxybutyrolacton, 23,3 g, wurde in 15 g Wasser gelöst und durch 20maliges Ausziehen mit Äther in 11,4 g Äther lösliche Öle und in 9,25 g in dem Wasser zurückbleibende Saccharine zerlegt; letztere wurden dann 48 Stunden lang unter Zusatz von Wasser usw. in offenen Schalen abgedampft, wodurch das Gewicht bis auf 6,3 g heruntersank; spezielle Versuche mit 6,5 g dl-Milchsäure zeigten, daß diese Säure nach 22stündigem Abdampfen sich bis 75 Proz. verflüchtigte, während reines 1-Oxybutyrolacton, ebenso behandelt, schon nach 13 Stunden bis zu dreiviertel verschwunden war. Bei einer solchen Operation verflüchtigen sich übrigens auch die C₅-Metasaccharine in geringer Menge, die C₆-Saccharine dagegen höchstens nur in ganz minimaler Quantität. Die Titration von 0,315 g des oben erwähnten abgedampften Öles, 6,15 g, zeigte, daß es sich gänzlich wie ein Lacton verhielt: es nahm in der Wärme nur 24,56 ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali auf; der Rest gab dann mit 18,4 g Brucin usw. 10,88 g Mischkrystalle von α - und β -d-isosaccharinsaurem Brucin, Schmelzpunkt 180—200°.

Die noch in den verschiedenen alkoholischen Mutter-

laugen in großer Menge vorhandenen Brucinsalze wurden in gewohnter Weise in die freien Saccharine übergeführt und diese dann mit den Fraktionen c und d vereinigt und 20 Stunden lang in wäßriger Lösung abgedampft, wobei schließlich das Gewicht der zurückbleibenden Saccharine 62 g betrug. Als nun diese mittelst Essigäthers in drei Fraktionen, A 24,9 g, B 12,55 g und C 24 g zerlegt wurden, gingen dennoch beim Lösen von A in 20 g Wasser und darauffolgendem 20 maligen Extrahieren mit Äther 9,6 g leicht bewegliche C_3 , C_4 -Saccharinsäuren in den Äther hinein; die wäßrige Lösung gab dann 13,9 g Saccharine A zurück.

Alle drei Fraktionen A, B und C wurden jetzt mit der berechneten Menge Brucin behandelt; die C-Fraktion lieferte zuerst eine große Menge des zwischen 130 bis 137° schmelzenden β -galaktometasaccharinsäuren Brucins und dann zwischen 100—130° schmelzende Mischkrystalle von α - und β -metasaccharinsäuren Salzen, die sich immer nur nach längerem Stehen und niemals vollständig abscheiden. Die ersten Krystallfraktionen aus A und B schmolzen dagegen von 130—170°, 17,5 g bzw. 10,68 g, und enthielten offenbar neben β -Galaktosalz Mischkrystalle von α - und β -d-isosaccharinsäurem Brucin; sie wurden deshalb vereinigt und eine Stunde lang unter Rückfluß mit 150 ccm Alkohol ausgekocht. Das ungelöst bleibende Salz, 7,46 g, schmolz nun zwischen 170 und 180°.

Ohne weitere Details hier anzugeben, gelang es endlich durch langwieriges fraktioniertes Umkrystallisieren, wobei durch einen Unfall eine erhebliche Menge Brucinsalze verloren ging, folgende Hauptfraktionen zu gewinnen: 1. 57,83 g rohes β -galaktometasaccharinsäures Brucin, Schmelzp. von 100—140° und 2. 21,95 g faserige Mischkrystalle von α - und β -d-isosaccharinsäurem Brucin, Schmelzp. 170—190°. Die weitere Aufarbeitung derselben ergab folgendes:

α - und β -d-Isosaccharin. Einmaliges Umkrystallisieren der 21,95 g Salze aus 100 ccm 90 prozentigem Alkohol

lieferte eine rasche Abscheidung von 14,47 g sehr voluminösen Nadeln, Schmelzp. 160—175°, wovon nach andert-halbstündigem Auskochen mit 150 ccm Alkohol, 6,86 g, Schmelzp. 181°, ungelöst blieben. Diese gaben beim Auflösen in 3,5 g Wasser und 60 ccm Alkohol sehr langsam 4,98 g schwere, derbe Krystallkrusten vom Schmelzp. 182° und $[\alpha]_D^{20} = -22,72^\circ$. Das hieraus gewonnene Saccharin-gemisch, 1,13 g, zeigte $[\alpha]_D^{20} = +21,87^\circ$; die Überführung in die Kalksalze usw. gab im ganzen 0,33 g des in Wasser äußerst schwer löslichen α -d-isosaccharinsauren Kalkes. Die übrigen in Wasser leicht löslichen Salze krystallisierten nach dem Verdunsten des Wassers rasch beim Reiben, wogen nach dem Trocknen über Schwefel-säure im Vakuum 1,0 g und zeigten $[\alpha]_D^{20} = +10,16^\circ$; das hieraus mittelst Oxalsäure usw. freigesetzte rohe β -d-Iso-saccharin, 0,6 g, gab $[\alpha]_D^{20} = +7,06^\circ$, enthielt aber noch α -Isosaccharin, da sich bei der Umwandlung in das Chininsalz, 1,6 g, und Auflösen in heißem Alkohol 0,2 g des in diesem Lösungsmittel selbst in der Siedehitze kaum löslichen und bei 202° schmelzenden α -isosaccharin-sauren Chinins abschied. Schließlich wurde mit dem aus den Mutterlaugen zurückgewonnenen β -d-Isosaccharin noch festgestellt, 1. daß das Strychninsalz ein in kaltem Alkohol leicht lösliches Gummi darstellt, während 2. das Brucinsalz jetzt in durchsichtigen Nadeln, Schmelzp. 200 bis 210°, krystallisiert und sich in kochendem Alkohol nur spurenweise auflöst.

β -d-Galaktometasaccharin. Das oben erwähnte rohe β -metasaccharinsaure Brucin, 57,83 g, vom Schmelzp. 100 bis 140°, ist durch die Brucinsalze von α -d-Galaktometa-saccharin und von α - und β -d-Isosaccharin verunreinigt; es gelingt deshalb niemals, mehr als die Hälfte des Roh-salzes durch Umkrystallisieren, am besten aus 5 Tln. 90prozentigem Alkohol, in annähernd reinem Zustande zu gewinnen; das Salz scheidet sich nämlich unter diesen Umständen zunächst sehr rasch und vollkommen in derben, zusammengruppierten Nadeln ab. Liegt der Schmelz-

punkt zwischen 130° — 137° und das spezifische Drehungsvermögen der Krystalle zwischen -25 und -26° , so ist das Salz genügend rein; die sich später und viel langsamer abscheidenden Krystalle vom Schmelzp. 110 bis 130° können durch Umkrystallisieren aus 90 prozentigem Alkohol schließlich nur bis zu einer gewissen Grenze in über 130° schmelzendes, fast reines β -Salz übergeführt werden. So wurden im ganzen $27,61$ g β -d-galaktometasaccharinsaures Brucin, $[\alpha]_D^{20} = -26,22^{\circ}$, aus $57,83$ g Rohsalz erhalten; die weitere Untersuchung der in den alkoholischen Mutterlaugen vorhandenen Salze (30 g) gab $17,25$ g durchsichtige, flache Nadeln vom Schmelzp. 110 — 115° und mit $[\alpha]_D^{20} = -18,05^{\circ}$; da der Schmelzpunkt unverändert blieb nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus 5 Tln. 95 prozentigem Alkohol, so wurde längere Zeit angenommen, daß ein einheitliches Salz vorlag. Das hieraus mittelst Bariumhydroxyds usw. gewonnene Saccharin gab aber immer beim Auflösen in wenig Alkohol-Essigäther eine bedeutende Quantität Krystalle von α -Galaktometasaccharin und dann bei der Umwandlung in die Brucinsalze usw. wieder viel β -galaktometasaccharinsaures Salz, so daß zweifellos nur ein sehr beständiges Krystallgemisch von α - und β -metasaccharinsäuren Salzen vorlag. Endlich verdient vielleicht noch hervorgehoben zu werden, daß β -d-galaktometasaccharinsaures Brucin leicht in 5 Tln. heißem Alkohol löslich ist und sich beim Stehenlassen in Öltropfen, die nur sehr langsam beim Kratzen in den krystallinen Zustand übergehen, ausscheidet; hierbei ist ferner aber, wie überhaupt bei der Umkrystallisation aller unter 150° schmelzenden Brucinsalze aus absolutem Alkohol, die Gefahr vorhanden, daß teilweise Dissoziation in freies Saccharin und Brucin eintritt.

Dritter Versuch. Da nun durch die ersten zwei Versuche mit d-Galaktose und 8fach normaler Natronlauge gefunden wurde, daß die beiden stark nach links drehenden (s. u.) α - und β -d-Galaktometasaccharine,

$[\alpha]_D^{20} = -45,3^\circ$ und $-62,92^\circ$, neben den optisch inaktiven C_3 , C_4 -Saccharinsäuren als Hauptprodukt auftreten, und daß außerdem noch die rechtsdrehenden α - und β -d-Iso-saccharine, $[\alpha]_D^{20} = +61,9^\circ$ und etwa $+6^\circ$, vorhanden sind, konnte jetzt, bei dem dritten Versuche, mit Hilfe des Polariskops erstens eine Bestätigung hierfür gefunden werden; zweitens konnte auch die Gegenwart von geringen Mengen optisch inaktiver C_5 - und C_6 -Saccharine, sowie die Abwesenheit der beiden stark nach rechts drehenden l-Threo- und d-Erythro-1,4-dioxyvalerolactone festgestellt werden.

Die aus 200 g d-Galaktose usw. erhaltenen nicht flüchtigen Saccharine wurden zunächst mittelst Äthers bzw. Alkohols in zwei Portionen von 66 g I bzw. 85 g II gespalten; 20maliges Ausziehen einer 50prozentigen wäßrigen Lösung von Öl I mit Äther nahm 32,35 g Saccharine auf, wovon, bei nochmaliger Auflösung in 4 Tln. kalten Wassers und darauffolgendem 20 maligem Extrahieren mit Äther, 25,6 g entfernt wurden. Die noch in der letzten wäßrigen Lösung vorhandenen Saccharine, 6,85 g, lösten sich bis auf 2,15 g in 100 ccm kaltem Äther auf, und die letzteren zeigten dann, in 4 prozentiger wäßriger Lösung, $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre $= -0,05^\circ$ und gaben mit 7,8 g Brucin usw. 4,27 g 1,3-dioxybuttersaures Brucin, Schmelzp. $180-185^\circ$. Die in der ursprünglichen wäßrigen Lösung von I nach dem Ausziehen mit Äther noch vorhandenen Saccharine wurden durch Digerieren mit heißem Äther in 2 Tle., 13,05 und 14,3 g zerlegt; die Behandlung der ersten, in Äther löslichen Fraktion mit Chinin usw. gab nur 1,1 g in Alkohol unlösliches α -iso-saccharinsaures Chinin, Schmelzp. 202° , während die übrigen mittelst Bariumhydroxyds usw. zurückgewonnenen Saccharine B, 11,8 g, jetzt ein spezifisches Drehungsvermögen von $-13,95^\circ$ zeigten. Die zweite, in Äther ungelöst bleibende Fraktion, 14,3 g, gab nun, beim Acylieren usw., 4,7 g Zuckerharz; der alkoholische Hauptauszug I, 85 g, ebenso mit Essigsäureanhydrid usw. be-

handelt, lieferte 29,5 g unlösliches Zuckerharz nebst Kochsalz.

Die nun vereinigten ätherischen Lösungen der acylierten Saccharine gaben endlich, nach der vollständigen Hydrolyse, 70,75 g Saccharine zurück, wovon die Hauptmenge, 66,5 g, sich in $1\frac{1}{2}$ Litern heißem Essigäther auflösten, und dann beim Abkühlen 9,0 g α -d-Galakto-metasaccharinkristalle, Schmelzp. $138-142^\circ$, nach dem Waschen mit wenig kaltem Alkohol, abschied. Der in heißem Essigäther unlösliche Teil, 4,25 g, nochmals acyliert, gab endlich 2,75 g harzfreie C_6 -Metasaccharine zurück, während das von α -Metasaccharin befreite Essigätherfiltrat wieder 58,6 g leicht bewegliche Saccharine lieferte; die letzteren wurden deshalb in 60 g Wasser gelöst und 20mal mit Äther extrahiert. Die in den Äther gegangenen Öle, 20,25 g, lösten sich bis auf 0,95 g in $\frac{1}{2}$ Liter kaltem Äther auf und gaben, nach der Entfärbung in wäßriger Lösung mit Tierkohle usw., wieder 18,5 g C_3 , C_4 -Saccharine zurück, welche in 4 prozentiger wäßriger Lösung im 2-dcm-Rohre nur eine Drehung von $-0,11^\circ$ zeigten. Es war also nicht die geringste Andeutung einer Gegenwart der beiden stark rechtsdrehenden C_5 -Metasaccharine vorhanden.

Die in der ursprünglichen wäßrigen Lösung noch zurückbleibende, bzw. die nachher von kaltem Äther ungelöst gelassenen Saccharine wurden vereinigt; das Gesamtgewicht, einschließlich der oben erwähnten 2,75 g C_6 -Metasaccharine, betrug 41,3 g, mit $[\alpha]_D^{20} = -12,24^\circ$.

Dieselben wurden jetzt durch Digerieren, unter gutem Umschütteln, mit 80 ccm Essigäther in 13,7 g lösliche und leicht bewegliche Öle A, $[\alpha]_D^{20} = -10,08^\circ$, und in 26,5 g unlöslichen, dicken Säuresirup, $[\alpha]_D^{20} = -13,97^\circ$, zerlegt; letzterer wurde nun mit dem weiter oben erwähnten Öle, 11,8 g, $[\alpha]_D^{20} = -13,95^\circ$, vereinigt, und diese dann, durch zweimaliges Digerieren mit je 120 ccm Essigäther, weiter in 17 g gelöst bleibende Saccharine B und

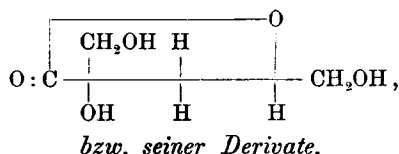
in 20,9 g unlösliche Saccharine C, $[\alpha]_D^{20} = -17,2^\circ$, zerlegt. Die Fraktion B wurde dann ferner noch durch Digerieren mit heißem Äther in 9,05 g lösliche Öle $[\alpha]_D^{20} = -4,75^\circ$ und in 7,7 g unlösliche Saccharine mit $[\alpha]_D^{20} = -16,57^\circ$ gespalten; erstere gaben nun mit 30 g Brucin usw. im ganzen 17,7 g 1,3-dioxybuttersaures Brucin, Schmelzp. $170-185^\circ$, während die zweite, kleinere Fraktion, ebenso mit 20 g Brucin usw. behandelt, 11,44 g rohes β -galaktometasaccharinsaures Brucin vom Schmelzpunkt $100-135^\circ$ lieferte. Die Behandlung der Fraktion A, 13,7 g, $[\alpha]_D^{20} = -10,08$, mit 44 g Brucin gab zunächst 7,86 g Mischkrystalle von α - und β -isosaccharinsaurem Brucin, während Fraktion C, ebenso mit Brucin behandelt, im ganzen 26,13 g rohes β -galaktometasaccharinsaures Brucin, Schmelzp. $100-135^\circ$, lieferte.

Die nun in allen diesen Fraktionen noch vorhandenen gummiartigen, in Alkohol leicht löslichen Brucinsalze wurden vereinigt und hieraus dann, mittelst Bariumhydroxyds usw., 34,3 g Saccharine zurückgewonnen; diese wurden zunächst, durch Digerieren mit wenig Essigäther, in 11,5 g lösliche und in 22,7 g unlösliche Saccharine gespalten. Die Überführung der ersteren in die Chininsalze gab nur 0,8 g in Alkohol unlösliches α -isosaccharinsaures Chinin, Schmelzp. $190-196^\circ$; die aus den in Alkohol leicht löslichen Salzen zurückgewonnenen Saccharine, 10,65 g, wurden dann in 3,45 g Äther lösliche und leicht bewegliche Saccharine, $[\alpha]_D^{20} = +1,98^\circ$, und 7,0 g unlöslichen Sirup zerlegt; letzterer schied beim Auflösen in wenig Alkohol, Zusatz von Essigäther usw., 0,7 g α -Metasaccharin, Schmelzpunkt 140° , ab. Die aus dem Filtrate zurückgewonnenen Saccharine, 6,0 g, $[\alpha]_D^{20} = -8,95^\circ$, gaben, mit 14,5 g Brucin usw. behandelt, eine neue Portion, 10,27 g, β -galaktometasaccharinsaures Brucin, Schmelzp. $125-137^\circ$; die aus den alkoholischen Mutterlaugen freigesetzten Saccharine, 2,7 g, $[\alpha]_D^{20} = +4,7^\circ$, sowie die oben erwähnte, in heißem Äther lösliche Fraktion, 3,45 g,

$[\alpha]_D^{25} = +1,98^\circ$, bestanden nun wohl aus optisch inaktiven C_6 , C_6 -Saccharinen nebst wenig α - und β -d-Isosaccharin.

Die oben erwähnten, in wenig Essigäther unlöslichen Saccharine, 22,7 g, gaben nun, nach der Acylierung usw., wieder 16,7 g harzfreie Saccharine zurück, woraus sich, beim Lösen in wenig Alkohol, Zusatz von Essigäther usw., 3,02 g α -Galaktometasaccharin in Krystallen vom Schmelzp. 140° abschieden. Die nun aus dem Filtrate zurückgewonnenen Saccharine, 13,7 g, $[\alpha]_D^{20} = -7,91^\circ$, lieferten, bei der Überführung in die Brucinsalze, im ganzen 16,1 g rohes β -galaktometasaccharinsaures Salz, Schmelzp. 100 — 140° ; die alkoholische Mutterlauge gab dann 8,4 g Saccharine zurück, woraus, mittelst Chinins usw., nur 0,73 g α -isosaccharinsaures Salz, Schmelzp. 196 bis 198° , erhalten wurden. Die endlich zurückgewonnenen und nicht weiter identifizierten Saccharine, 8,0 g, wurden durch Äther, Essigäther und Alkohol in drei Portionen, a) 1,75 g, $[\alpha]_D^{20} = -1,1^\circ$; b) 3,35 g, $[\alpha]_D^{20} = -1,73^\circ$, und c) 2,25 g, optisch inaktiv, zerlegt; die Fraktion b gab aber noch in gewohnter Weise 0,2 g α -d-Galaktometasaccharin, Schmelzp. 140° .

Das rohe β -d-galaktometasaccharinsaure Brucin: bei dem letzten Versuche wurden im ganzen 55,5 g Rohsalz vom Schmelzp. 100 — 140° erhalten; dasselbe gab, beim Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol, 27,16 g fast reines β -Salz, welches zwischen 130 und 137° sich zersetzte und $[\alpha]_D^{20} = -25,6^\circ$ zeigte. Die aus den alkoholischen Mutterlaugen zurückgewonnenen Saccharine, 6,55 g, gaben zunächst, beim Auflösen in wenig Alkohol usw., 0,87 g zwischen 135 — 140° schmelzende Krystalle von α -Metasaccharin, und dann endlich wieder 5,4 g Saccharine, $[\alpha]_D^{20} = -11,88^\circ$, zurück, welche offenbar noch α - und β -Metasaccharin, sowie auch α - und β -Isosaccharin enthielten.

Die Konstanten des α -D-Isosaccharins

Das α -Isosaccharin krystallisiert aus 15 Tln. heißen Essigäthers in schweren, meßbaren Krystallen vom Schmelzp. 96° ; das spezifische Drehungsvermögen wurde als $+61,9^\circ$ bestimmt, d. h. 0,7885 g Substanz und 19,7306 g Wasser gaben $[\alpha]_{20}$ im 2-dcm-Rohre = $+5,0^\circ$.

Sehr charakteristisch ist das längst bekannte, selbst in kochendem Wasser äußerst schwer lösliche Calciumsalz, sowie auch das neulich von Kiliani isolierte, in Wasser schwer lösliche Chininsalz¹⁾; ich fand, daß letzteres Salz sich nur spurenweise in viel kochendem Alkohol auflöst, und daß hierbei der Schmelzpunkt regelmäßig bis auf $202\text{--}204^\circ$ steigt.

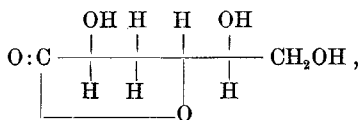
Das Brucinsalz, aus 3 g Lacton und 7,3 g Brucin dargestellt, löste sich leicht in 25 ccm heißem 96 prozentigem Alkohol und schied sich, nach einiger Zeit, in großer Menge in durchsichtigen, seidenartigen Nadelchen ab. Diese wurden abfiltriert und nochmals in 30 ccm 96 prozentigem Alkohol aufgelöst; das Salz schied sich jetzt sehr langsam, innerhalb dreier Tage, in langen, durchsichtigen, flachen, an beiden Enden zugespitzten Nadeln ab, 2,5 g; dasselbe verlor 0,33 g Wasser über Schwefelsäure im Vakuum und schmolz dann bei 164° . Das so erhaltene wasserfreie Salz ist übrigens ganz bedeutend schwieriger in heißem absolutem Alkohol löslich als das krystallwasserhaltige Salz und scheidet sich dann, beim Abkühlen, in derben, voluminösen Nadeln ab. Das Salz eignet sich durchaus nicht zu Trennungsversuchen, da die Gegenwart von Brucinsalzen anderer Säuren oft eine Abscheidung der Krystalle aus Alkohol in ganz auffallender Weise verhindert.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1202 (1904).

0,9296 g wasserfreie Substanz und 22,3120 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $-2,11^\circ$, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = -26,1^\circ$ berechnet; die α -isosaccharinsäuren Metallsalze müssen demnach¹⁾ schwach linksdrehend sein, was mit den Angaben der Literatur²⁾ übereinstimmt.

Das Phenylhydrazid scheidet sich aus einer homogenen Mischung von 2 g Isosaccharin und je 2 ccm Phenylhydrazin und Alkohol innerhalb 24 Stunden fast vollständig ab; das abfiltrierte mit Äther gewaschene Rohprodukt, 2,15 g, schmolz zwischen $105-110^\circ$, und gab, nach einmaligem Umkrystallisieren aus 5 ccm heißem Alkohol, 1,37 g reine Substanz in Form von schneeweißen voluminösen Nadeln, Schmelzp. $120-122^\circ$. Das spezifische Drehungsvermögen ist als $+19,6^\circ$ bestimmt worden, d. h. 0,5841 g Substanz und 14,0610 g Wasser gaben $[\alpha]_{20}$ im 1-dcm-Rohre = $+0,79^\circ$. Das Phenylhydrazid ist bis jetzt noch nicht analysiert worden, gleicht aber in seinem Aussehen außerordentlich dem Hydrazid der Muttersubstanz des l-Threo-1,4-dioxyvalerolactons.

Die Konstanten des α -d-Galaktometasaccharins,



bzw. seiner Derivate.

Das von Kiliani entdeckte α -Metasaccharin³⁾ krystallisiert aus 10 Tln. heißen Alkohols in derben tafelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 144° größtenteils aus; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -45,3^\circ$, d. h. 1,0582 g Lacton und 25,4249 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $-3,66^\circ$.

Das Phenylhydrazid, in gewohnter Weise aus einer kalten Lösung des Lactons in Wasser, Alkohol und

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 18.

²⁾ Vgl. Anm. 1 S. 56.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2625 (1883); 18, 642, 1555 (1885); 26, 1649 (1893); 35, 3528 (1902); 38, 2667 (1905).

Phenylhydrazin dargestellt,¹⁾ krystallisiert aus Alkohol bzw. Essigäther in durchsichtigen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 113—115°; gefunden $[\alpha]_D^{20} = +34,38^\circ$, d. h. 0,4485 g Substanz und 10,7678 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre = + 1,39°.

Hr. Upson hat diese Substanz mit denselben Konstanten aus einem aus d-Galaktose und normalem Bariumhydroxyd erhaltenen α -Metasaccharin dargestellt;²⁾ da er ferner bei der Analyse sehr genau mit der Theorie übereinstimmende Zahlen sowohl für C und H wie auch für N erhielt, so bin ich geneigt, den hohen (145°), von Kiliani und Eisenlohr³⁾ angegebenen Schmelzpunkt auf einen Druckfehler zurückzuführen.

Das *Brucinsalz*; das von mir zuerst dargestellte und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Salz⁴⁾, 1,7 g, schied sich bei nochmaligem Umkrystallisieren aus 15 ccm 98 prozentigem Alkohol in vollkommen durchsichtigen sechsseitigen Tafeln, 1,2 g, ab, die beim Trocknen im Vakuum unverändert an Gewicht blieben, bei 140° schmolzen und sich erst bei 150° rasch unter Gasentwicklung zersetzten. Ferner ist hier ein für allemal noch zu erwähnen, daß die meisten saccharinsauren Salze der Alkaloide, je nachdem man rasch oder langsam erhitzt, oft ganz bedeutende Unterschiede in der Schmelztemperatur zeigen können. Es tritt ja gewöhnlich gar keine Schmelzung ein, sondern die Salze zersetzen sich einfach bei höherer Temperatur in Wasser, Saccharin und Alkaloid. Das erhaltene wasserfreie α -d-galaktometasaccharinsaure Brucin zeigte nun ein ganz auffallend niedriges spezifisches Drehungsvermögen, $[\alpha]_D^{20} = -12,74^\circ$,

¹⁾ Diese Annalen 357, 304 (1907); vgl. Kiliani, Sanda, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1653 (1893).

²⁾ S. Anm. 2 S. 10.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2608 (1909).

⁴⁾ Diese Annalen 357, 304 (1907); vgl. Kiliani, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2609 (1909).

d. h. 0,8650 g Substanz und 20,7713 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $-1,03^\circ$.

Das Brucinsalz eignet sich übrigens durchaus nicht zu Trennungen, da es sich bei Gegenwart anderer Salze überhaupt nicht aus alkoholischen Lösungen abscheidet; wie schon oben erwähnt, bildet es aber sehr beständige Mischkrystalle mit den entsprechenden β -d-galaktometasaccharinsäuren Salzen.

Das von Kiliani neulich beschriebene *Chininsalz*¹⁾ scheidet sich, nach meinen Beobachtungen, beim Lösen von 2 g in 6 ccm 97prozentigem Alkohol in derben Krystallnadeln, (2 g), vom Schmelzp. 144° , ab; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -90,46^\circ$, d. h. 1,1865 g Substanz und 28,4631 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $-7,32^\circ$.

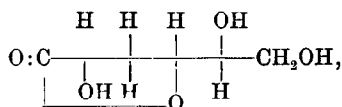
Das *Strychninsalz* krystallisiert besonders schön beim Lösen von 3,1 g Salz in 3 g Wasser und darauffolgenden Zusätze von 20 ccm Alkohol; es schieden sich rasch beim Erkalten 2,28 g schwere, durchsichtige, flache Nadeln ab. Das Salz zersetzt sich unter teilweiser Verflüssigung und sofortiger Abscheidung von Strychnin zwischen $185-195^\circ$ und ist übrigens selbst in viel kochendem absolutem Alkohol nur spurenweise löslich; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -8,41^\circ$, d. h. 1,3843 g Substanz und 33,2319 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $-0,68^\circ$. Da das entsprechende Strychninsalz des β -d-Galaktometasaccharins (s. u.) in warmem absolutem Alkohol leicht löslich ist, so wurde zuerst erwartet, hierdurch eine dritte, vielleicht schärfere Trennungsmethode für diese beiden Saccharine auszuarbeiten; der Versuch zeigte aber sofort, daß sich hierbei niedrig schmelzende ölige Mischkrystalle von α - und β -Salz bilden, die sich leicht in warmem Alkohol auflösen, aber auf keine Weise in die Komponenten zu spalten sind.

Das *Bariumsalz*. Die soeben angegebenen Konstanten machen es klar, daß das α -d-galaktometasaccharinsäure

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1202 (1904).

Ion sehr stark rechtsdrehend wirken muß; es berechnet¹⁾ sich z. B. $[\alpha]_D^{20} = + 27,5^{\circ}$ für das Bariumsalz, ganz gleich, von welchem der drei Alkaloidsalze man ausgeht. Der Versuch gab nun $[\alpha]_D^{20} = + 27,4^{\circ}$, d. h. 0,9936 g bei 144° schmelzendes Lacton wurden 6 Stunden lang in wäßriger Lösung mit einem Überschusse von Bariumcarbonat digeriert, und das wäßrige Filtrat, welches hiernach 1,5190 g wasserfreies Bariumsalz enthalten muß, durch Einengen usw. zu dem Gesamtgewicht 43,9306 g gebracht (folglich $p = 3,458$ und $d = 1,01$); gefunden $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= + 1,91^{\circ}$.

*Die Konstanten des β -d-Galaktometasaccharins
(Kilianis Parasaccharins),*



bzw. seiner Derivate.

Das *Brucinsalz* dieses Saccharins ist für Trennungszwecke das weitaus am besten charakterisierte Derivat; es scheidet sich immer rasch aus Gemischen saccharinsaurer Salze beim Auflösen in 5 Tln. heißem 90—95 prozentigem Alkohol in derben Nadeln vom Zersetzungspunkt $130—137^{\circ}$ ab. Da es aber bei Gegenwart von α -metasaccharinsaurem Salze niedrig schmelzende und sehr beständige Mischkrystalle bildet, so ist es ratsam, zunächst dieses Saccharin möglichst vollständig zu entfernen. Kiliani und Eisenlohr geben den Schmelzpunkt 137° für β -galaktometasaccharinsaures Brucin an und glauben²⁾ auf Grund einer Analyse, daß das Salz noch 1 Mol. Krystallwasser enthält, welches aber erst beim Schmelzpunkte zu vertreiben ist. Mir scheint es wahrscheinlicher, daß das Salz schwer verbrennlich und deshalb wohl wasserfrei ist, und daß bei 137° einfach

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 18.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2609 (1909).

eine rasche Dissoziation in Wasser, Saccharin und Brucin stattfindet. Das spezifische Drehungsvermögen des Salzes ist von den genannten Forschern als -27° gefunden worden, während ich bei zwei verschiedenen, zwischen $130-137^{\circ}$ schmelzenden Präparaten (s. o.) $[\alpha]_D^{20} = -25,22$ und $25,6^{\circ}$ fand. Da es aber hiernach noch zweifelhaft erschien, ob meine Präparate absolut reines β -Salz darstellten, habe ich es immer für zweckmäßig gefunden, dieselben zunächst in das schön krystallisierte Strychninsalz usw. überzuführen, woraus es mir dann endlich auch gelang, das β -d-Galaktometasaccharin selbst in krystallisiertem Zustande zu isolieren.

Das Strychninsalz. Das aus Versuch II erhaltene β -galaktometasaccharinsaure Brucin, 27,61 g, $[\alpha]_D^{20} = -25,22^{\circ}$, gab mittelst Bariumhydroxyds usw. 5,95 g rohes, dickes β -Galaktometasaccharin (Essigätherauszug), $[\alpha]_D^{20} = -49,95^{\circ}$; das hieraus in kleiner Menge mittelst Bariumcarbonats usw. dargestellte Bariumsalz zeigte $[\alpha]_D^{20} = -1,5^{\circ}$. Die Hauptmenge des Lactonsirups, 4,0 g, gab nun nach sehr langem Digerieren in wäßriger Lösung mit überschüssigem, möglichst fein gepulvertem Strychnin durch Umkrystallisieren des von Wasser bei 50° unter 20 mm Druck befreiten Salzes aus 2 Tln. 90 prozentigem Alkohol 9,55 g reines Strychninsalz in der Form von durchsichtigen, voluminösen, flachen Nadeln. Dasselbe schmolz unter Abscheidung von Strychnin zwischen 125 und 130° und gab $[\alpha]_D^{20} = -23,01^{\circ}$. Das aus Versuch III erhaltene β -metasaccharinsaure Brucin, 27,16 g, $[\alpha]_D^{20} = -25,6^{\circ}$, wurde zunächst in 7,47 g β -d-Galaktometasaccharinsirup (alkoholischer Auszug) übergeführt, woraus dann mittelst Strychnins im ganzen 17,15 g reines Strychninsalz, Schmelzp. $125-130^{\circ}$, gewonnen wurde; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -23,48^{\circ}$, d. h. 0,9136 g Substanz und 21,9049 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -1,9^{\circ}$. Der hieraus mittelst Bariumhydroxyds usw. in Freiheit gesetzte Lactonsirup, 5,46 g, zeigte $[\alpha]_D^{20} = -49,7^{\circ}$, und eine kleine Portion desselben, 0,6553 g, nahm beim Ti-

trieren in der Wärme 40,45 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyd zur Neutralisation auf. Das so dargestellte Natriumsalz, berechnet 0,8170 g $C_6H_{11}O_6Na$, in Wasser bis zum Gesamtgewicht 20,4250 g aufgelöst, gab $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $-0,31^\circ$, woraus sich $[\alpha]_D^{20}$ als $-3,83^\circ$ berechnet.¹⁾

Das *krystallisierte β -d-Galaktometasaccharin*. Das oben erwähnte aus Versuch II erhaltene reine Strychninsalz, 9,55 g, $[\alpha]_D^{20} = -23,01^\circ$, wurde zunächst mittelst 3,5 g krystallisierten Bariumhydroxyds usw. in das Bariumsalz umgewandelt. Das aus sehr konzentrierter wäßriger Lösung mit Alkohol gefällte krystallinische Salz,²⁾ $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$, 4,3619 g, verlor das Krystallwasser erst nach sehr langem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, und gab dann bei der Analyse (0,4045 g Salz gaben 0,1878 g $BaSO_4$) 27,33 Proz. Barium, während sich 27,73 Proz. für $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$ berechnet. Das wasserfreie Salz zeigte $[\alpha]_D^{20} = -1,27^\circ$ (vgl. oben),³⁾ d. h. 0,9653 g Substanz und 23,4388 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $-0,01^\circ$. Der nun aus dem wasserfreien Bariumsalze mittelst Schwefelsäure freigemachte, mit Essigäther ausgezogene und längere Zeit auf 100° bei 20 mm Druck erhitzte Lactonsirup, 1,5 g, erstarrte leicht beim Reiben zu einem Krystallbrei; er wurde durch Aufstreichen auf Ton von etwas anhaftendem Öle befreit. Die sehr schweren, zwischen $55-60^\circ$ schmelzenden Krystalle, 0,93 g, konnten bis jetzt nicht weiter durch Umkrystallisieren gereinigt werden; das spezifische Drehungsvermögen ist zu $-62,96^\circ$ bestimmt worden, d. h. 0,6250 g Substanz und 15,0477 g Wasser gaben $[\alpha]_{20}$ im 1-dcm-Rohre = $-2,54^\circ$.

Das *Chininsalz* krystallisiert nach Kiliani¹⁾ in Drusen vom Schmelzp. 134° ; das von mir aus 0,6250 g optisch untersuchtem krystallisiertem Lacton und 1,2 g Chinin

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 18.

²⁾ Kiliani, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1653 (1893); 37, 1198 bis 1200 (1904).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1202 (1904).

dargestellte Salz, 2,0 g, schied sich beim Auflösen in 3 ccm absolutem Alkohol nach einigem Stehen in seidenartigen Nadeln, 1,05 g, vom Schmelzp. 142° ab; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -104,1^{\circ}$, d. h. 0,8409 g Substanz und 20,1680 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -8,43^{\circ}$.

Das *Phenylhydrazid* ist schon in der früheren Abhandlung erwähnt worden;¹⁾ es ist außerordentlich zersetzlich, kann deshalb nicht unverändert aufbewahrt, und auch nur mit großen Verlusten aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Der aus dem reinen Strychninsalz freigemachte Lactonsirup wurde mit ebensoviel Volumenteilen Phenylhydrazin und Alkohol homogen gemischt; die Masse erstarrte immer nach kurzem Stehen von selbst zu einem Krystallbrei von derben Nadeln. Das aus 1,1 g rohem Lacton nach 24 stündigem Stehenlassen, Reiben mit kaltem Essigäther usw. gewonnene Rohhydrazid, 1,61 g, schmolz zwischen 85 und 90° ; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -1,92^{\circ}$, d. h. 0,5898 g Substanz und 14,190 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -0,155^{\circ}$. Hr. Upson hat bei der vollständigen Analyse eines ähnlichen rohen Präparats²⁾ sehr gut mit der Theorie übereinstimmende Zahlen erhalten.

Schließlich sei hier noch hervorgehoben, daß die Identität des soeben beschriebenen β -d-Galaktometasaccharins mit Kilianis Parasaccharin, ferner noch durch die Überführung in β -d-Galaktometasaccharonsäuremonolacton, Schmelzp. 159 – 160° (Kilianis Parasaccharonsäurelacton) u. a. dgl. m. festgestellt wird (s. u.).

Die Umwandlung von α -d-Galaktometasaccharin in β -d-Galaktometasaccharin.

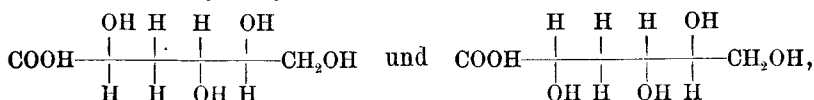
Alle optisch aktiven α -Oxysäuren gehen bei höherer Temperatur bzw. bei der Behandlung mit wäßrigen Ätzalkalien, Pyridin bzw. Chinolin durch Methylenissoziation usw. und darauffolgende Addition von Wasser auf zweierlei Wegen in ein Gemisch von zwei raumisomeren

¹⁾ Diese Annalen **357**, 304 (1907).

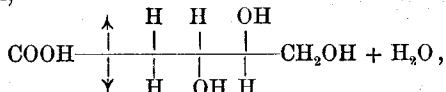
²⁾ Vgl. Anm. 2 S. 10.

α -Oxysäuren¹⁾ über. Die vorhandene Methylendissoziation muß nun auf Grund der Nichtäquivalenz der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms über eine ganz bestimmte Grenze steigen, bevor eine solche Umwandlung eintreten kann.²⁾ Die viel leichtere gegenseitige Umwandlung der dl- und meso-Weinsäuren bzw. der d-Glucon-d-mannonsäuren bei Gegenwart von wäßrigem Natriumhydroxyd bzw. Pyridin beruht deshalb einfach auf einer hierbei durch Salzbildung hervorgerufenen größeren Methylendissoziation usw.³⁾

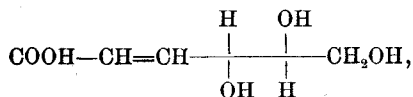
Da nun α - und β -d-Galaktometasaccharinsäure sich nur durch die Stellung des am α -Kohlenstoffatom gebundenen Hydroxyls unterscheiden,



so müssen sich diese Säuren bei genügender Methylendissoziation,



ganz analog wie d-Glucon-, d-Mannonsäure u. a. dgl. m. gegenseitig ineinander umwandeln. Die Richtigkeit dieses Schlusses wurde nun durch den Versuch festgestellt und dabei ferner gefunden, daß gleichzeitig auch noch eine kleine Menge einer dritten Substanz vorhanden war, wohl



¹⁾ Jungfleisch, Compt. rend. 75, 439; Meissner, Ber. d. d. chem. Ges 30, 1574 (1897); Holleman, Borseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 66, 224; E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 799 (1890); 24, 4214 (1891) u. a. dgl. m.; vgl. diese Annalen 335, 243 (1904); 357, 233 (1907).

²⁾ Journ. amer. chem. Soc. 30, 647—648 (1907).

³⁾ Diese Annalen 318, 138 (1901); 335, 312 (1904); 357, 255, 302 (1907).

durch Umlagerung des Methylenderivats entstanden.¹⁾ Vorläufige Versuche mit α -d-Galaktometasaccharin, Pyridin und 5 Tln. Wasser zeigten, daß im Einschmelzrohre eine Veränderung erst gegen 190° eintrat; da aber die Umwandlung des α -Metasaccharins in das β -Derivat schon durch einfaches Erhitzen zwischen 190 — 197° sehr langsam und bei 200 — 210° sehr rasch vor sich geht, wurde zuletzt auf folgende Weise verfahren.

Das reine α -Metasaccharin, 8,6 g, wurde in einem kleinen Destillierkolben 9 Stunden lang erhitzt, indem man speziell dafür sorgte, daß die Temperatur innerhalb der geschmolzenen, bald sich bräunenden Masse zwischen 205 — 210° blieb. Man beobachtet am Ende des Experiments einige Tropfen Wasser am Halse des Kolbens; der tief braun gefärbte Rückstand wurde in 28 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und dann noch 9 Stunden lang auf 100 — 110° erhitzt. Die rohen acylierten Saccharine, 13,9 g, wurden durch Lösen in heißem Äther von 4,5 g Harz befreit und gaben dann bei der Hydrolyse 5,4 g Saccharine zurück; es schieden sich hieraus nach zweimaliger Lösung in wenig Alkohol usw. 2,05 g α -Metasaccharinkrystalle ab. Der aus dem Filtrate erhaltene Säuresirup, 3,3 g, gab mittelst 8,0 g Brucin usw. 12,3 g Salze, woraus durch einmaliges Umkrystallisieren aus 50 ccm 98 prozentigem Alkohol 5,02 g β -galaktometasaccharinsaures Brucin, derbe Nadeln vom Schmelzp. 130 bis 135° , erhalten wurden; die aus den alkoholischen Mutterlaugen zurückgewonnenen Saccharine, 1,9 g, wurden nochmals acyliert und so 0,55 g mehr Harz beseitigt, während das hydrolysierte Säuregemisch, 1,2 g, jetzt ein spezifisches Drehungsvermögen von nur $-14,4^{\circ}$ besaß. Hieraus wurden zunächst durch Lösen in wenig Alkohol usw. 0,2 g α -Metasaccharin entfernt; die Überführung der im Filtrate noch vorhandenen Säuren, 0,95 g, in die Brucinsalze usw. gab im ganzen nur noch 0,83 g

¹⁾ Diese Annalen 318, 2 (1901).

β -galaktometasaccharinsaures Salz, Schmelzp. $120-137^{\circ}$; es lag also offenbar noch eine dritte, viel schwächer nach links drehende Substanz vor.

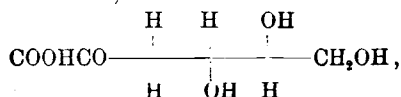
Einmaliges Umkrystallisieren der vereinigten β -galaktometasaccharinsauren Brucinsalze, 5,85 g, aus 35 ccm 94 prozentigem Alkohol lieferte nun 4,09 g derbe Nadeln vom Schmelzp. $130-137^{\circ}$; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -26,2^{\circ}$, d. h. 1,01 g Salz und 24,4450 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre $= -1,06^{\circ}$. Das hieraus mittelst Bariumhydroxyds freigemachte Saccharin, 1,16 g, gab nach längerem Kochen mit überschüssigem Strychnin usw. 2,09 g flache Nadeln von β -d-galaktometasaccharinsaurem Strychnin, Schmelzpunkt $125-130^{\circ}$; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -23,43^{\circ}$, d. h. 0,9905 g Substanz und 23,6986 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -1,9^{\circ}$.

Das spezifische Drehungsvermögen des hieraus erhaltenen β -Metasaccharinsirups, 0,68 g, wurde in 4 prozentiger wäßriger Lösung zu $-46,9^{\circ}$ bestimmt; endlich gab das zurückgewonnene Lacton, 0,62 g, bei der Behandlung mit je 0,7 ccm Phenylhydrazin und Alkohol 0,51 g zwischen $85-90^{\circ}$ schmelzendes Säurehydrazid mit $[\alpha]_D^{20} = -2,23^{\circ}$, d. h. 0,5017 g Substanz und 12,0702 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre $= -0,09^{\circ}$.

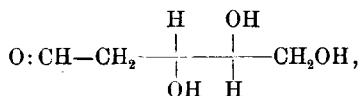
Hierdurch ist die Überführung von α -d-Galaktometasaccharin in das entsprechende β -Derivat außer allem Zweifel gestellt; es hätte nur noch nötig sein können, die Umwandlung in umgekehrter Richtung mit dem β -d-Galaktometasaccharin auszuführen. Diesen Versuch hielt ich nun für vollständig überflüssig, weil die in Rede stehende Beziehung der beiden Säuren noch durch andere, von Kiliani selbst ausgeführte Versuche ebenfalls festgestellt wird. Ist nämlich die Beziehung der Säuren zueinander die angenommene, so muß selbstverständlich die durch Oxydation nach Fenton¹⁾ ent-

¹⁾ Vgl. diese Annalen 357, 285 (1907) und Spoeher, Amer. chem. Journ. 43, 249—251 (1910).

stehende α -Ketosäure,

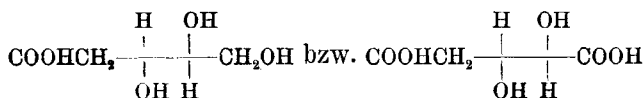


bzw. die hieraus durch spontane Abspaltung von Kohlendioxyd entstehende d-Galaktometasaccharopentose,



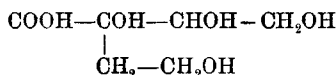
in beiden Fällen identisch sein.

Die in der letzten Zeit von Kiliani mit Schülern bei 37° ausgeführten Oxydationsversuche mit α -d-Galaktometasaccharin und dem sogenannten Parasaccharin lieferten nun tatsächlich in sehr guter Ausbeute eine und dieselbe Metasaccharopentose¹⁾ vom Schmelzpt. 95°; die aus diesem Zucker durch Oxydation mit Brom und Wasser bzw. mit Salpetersäure erhaltenen Säuren²⁾ müssen deshalb die Raumformeln



besitzen. Die zuletzt genannte Säure, die 2,3-Dioxyglutarsäure, schmilzt bei 156°, gibt $[\alpha]_D^{20} = +11^\circ$ und wird weiter unten bei der Feststellung der Raumformeln der α - und β -d-Galaktometasaccharine nochmals berücksichtigt.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3532 (1902); **37**, 1200 (1904); **38**, 2668, 3625 (1905); **40**, 4294 (1907); **41**, 120 (1908). Ein solches Resultat ist offenbar aus einem Parasaccharin

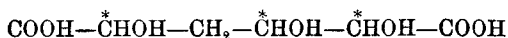


unmöglich; trotzdem hält aber Kiliani immer noch an dieser unrichtigen Formel fest (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3612—3614 (1904); **41**, 123 (1908).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3624—26 (1905); **41**, 112 (1908).

Über die α - und β -d-Galaktometasaccharonsäuren.

Die oben für α - und β -d-Galaktometasaccharin, bzw. die weiter unten für α - und β -d-Dextrometasaccharin angegebenen Raumformeln werden nun durch optisches Studium der vier raumisomeren 1,3,4-Trioxydipinsäuren der Rechtsreihe



festgestellt.

Die schon längst von Kiliani aus α -d-Galaktometasaccharin dargestellte freie zweibasische α -d-Galaktometasaccharonsäure¹⁾ schmilzt nach ihm bei 146° , besitzt $[\alpha]_D^{20} = +22,5^\circ$, gibt ein sehr schwer lösliches Calciumsalz und läßt sich mittelst Jodwasserstoff in Adipinsäure überführen; ich habe diese Säure in größerer Menge durch Oxydation von α -d-Galaktometasaccharin mit 4 Tln. Salpetersäure, spez. Gew. 1,21, dargestellt (48 stündiges Erhitzen auf 60° und darauffolgendes Abdestillieren bei 20 mm Druck, Bad zuletzt 100°). Die Säure krystallisiert aus 3 Tln. heißen Wassers in durchsichtigen Tafeln vom Schmelzp. 155° , die nach längerem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum unverändert bleiben. Das spezifische Drehungsvermögen ist als $+22,25^\circ$ bestimmt worden, d. h. 0,8828 g Substanz und 21,1852 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= +1,8^\circ$; beim Titrieren der optisch untersuchten wäßrigen Lösung trat in der Kälte erst ganz schwach alkalische Reaktion ein, als 91,1 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyd hinzugesetzt wurden. Das hierdurch erhaltene gummiartige, sekundäre Natriumsalz, berechnet 1,083 g, wurde nun in Wasser bis zum Gesamtgewicht von 27,1525 g aufgelöst; gefunden $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= +1,54^\circ$, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = +19,11^\circ$ für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Na}_2$ berechnet.

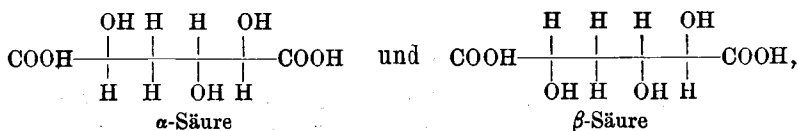
Die isomere, von Kiliani als Parasaccharonsäure²⁾ beschriebene β -d-Galaktometasaccharonsäure existiert

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1556 (1885); 42, 2605 Anm. (1909).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3613 (1904).

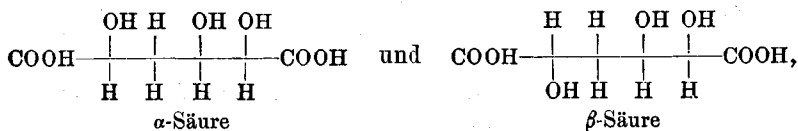
nicht als freie 1,3,4-Trioxadipinsäure, $C_6H_{10}O_7$, sondern nur als Monolacton, $C_6H_8O_6$, vom Schmelzp. $159-160^\circ$; das Calciumsalz ist ebenfalls krystallinisch und in kaltem Wasser schwer löslich, scheidet sich aber leicht beim Eindampfen einer wäßrigen Lösung in sirupartiger Form ab. Da überhaupt keine optischen Angaben bekannt sind, wurde die Lactonsäure durch Oxydation (60° , 48 Stunden) von β -D-Galaktometasaccharinsirup mit 4 Tln. Salpetersäure, spez. Gew. 1,21, dargestellt. In Übereinstimmung mit Kiliani krystallisierte sie aus heißem Essigäther in durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt $159-160^\circ$. Das spezifische Drehungsvermögen wurde als $-98,05^\circ$ bestimmt, d. h. $0,6567$ g Substanz und $15,7389$ g Wasser gaben $[\alpha]_{20}$ im 1-dcm-Rohre $= -3,97^\circ$. Die optisch untersuchte Lösung nahm nun beim Titrieren in der Kälte 38 ccm und in der Wärme im ganzen $74,62$ ccm $\frac{N}{10}$ -Natriumhydroxyd bis zur ganz schwach alkalischen Reaktion auf. Das so erhaltene sekundäre Natriumsalz, berechnet $0,8875$ g, in Wasser bis zum Gesamtgewicht $22,2447$ g aufgelöst, gab $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -1,47^\circ$, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = -18,23^\circ$ für $C_6H_8O_7Na_2$ berechnet.

Es bleibt jetzt nur noch festzustellen, welche von den zwei einzig möglichen Raumformeln der α - und β -D-Galacto-1,3,4-trioxyadipinsäuren,



den einzelnen Säuren zukommen.

Ein ganz ähnliches Problem bietet sich bei den beiden D-Dextro-1,3,4-trioxyadipinsäuren,

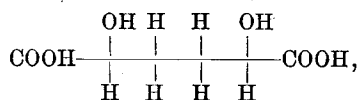


welche bei der Oxydation von α - und β -d-Dextrometasaccharin (s. u.) mittelst Salpetersäure erhalten worden sind.

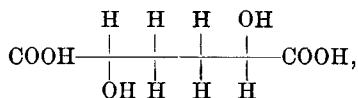
Die eine Säure — die sogenannte α -d-Dextrometasaccharonsäure — existiert als freie zweibasische Säure, $C_6H_{10}O_7$, $[\alpha]_D^{20} = -1,36^\circ$, und gibt, ganz analog wie das entsprechende α -d-Galaktoderivat, ein in Wasser sehr schwer lösliches und prächtig krystallisierendes Calciumsalz; das spezifische Drehungsvermögen des sekundären Natriumsalzes ist als $-3,97^\circ$ bestimmt worden.

Die zweite Säure — die sogenannte β -d-Dextrometasaccharonsäure — existiert, analog dem entsprechenden β -d-Galaktoderivat, nur als Lactonsäure, $C_6H_8O_6$; Prismen, Schmelzp. 165° , $[\alpha]_D^{20} = -4,73^\circ$; das sekundäre Natrium-
salz zeigt $[\alpha]_D^{20} = -35,22^\circ$.

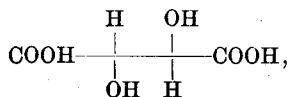
Man kann nun durch Betrachtung der soeben angegebenen optischen Konstanten zum Schlusse kommen, daß die beiden α -Säuren als Derivate der optisch inaktiven Meso-1,4-dioxyadipinsäure,



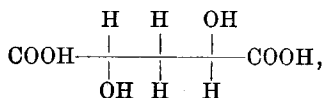
die beiden β -Lactonsäuren dagegen als Derivate der optisch aktiven l-1,4-Dioxyadipinsäure,



anzusehen sind. Da die Ionen der l-Weinsäure,

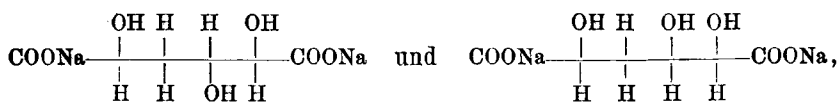


bzw. der l-Dioxyglutarsäure (s. o.),

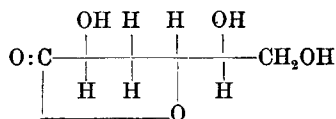


bekanntlich stark linksdrehend wirken, so darf wohl angenommen werden, daß das 1-1,4-dioxyadipinsäure Ion ebenfalls eine Linksdrehung zeigen wird. Nun besitzen die vier raumisomeren trioxyadipinsäuren Natriumsalze, $C_6H_8O_7Na_2$, folgende optischen Konstanten $[\alpha]_D^{20}$: das α -d-Galaktosalz = + 19,11°; β -d-Galaktosalz = - 18,23°; α -d-Dextrosalz = - 3,97°; β -d-Dextrosalz = - 35,22°.

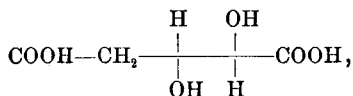
Es ist nun erstens klar, daß die sekundären Natriumsalze der beiden am Kohlenstoffatome 2 hydroxylierten Derivate der Meso-1,4-dioxyadipinsäure,



optisch, wenn auch nicht gerade wie Antipoden in gleich starker, dennoch in entgegengesetzter Richtung drehen werden; und da nun nur ein rechtsdrehendes Salz vorliegt, so muß die von Kiliani entdeckte 1,3,4-Trioxiadipinsäure $[\alpha]_D^{20} = + 22,25^\circ$ die Raumformel der α -Säure bzw. das entsprechende α -d-Galaktometasaccharin die Raumformel

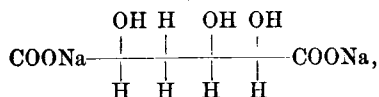


besitzen; es bleibt daher für die andere β -d-Galaktolactonsäure nur die zweite oben angegebene Raumformel der β -Säure übrig. Die Tatsache, daß die aus δ -Galaktometasaccharopentose durch Oxydation entstehende 2,3-Dioxyglutarsäure (s. o.),

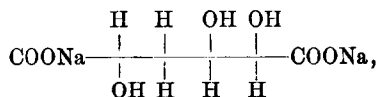


das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = - 11^\circ$ besitzt (eine Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens des sekundären Natriumsalzes wäre auch noch sehr wünschenswert), spricht ebenfalls zugunsten des soeben

gezogenen Schlusses. Da nun hiernach das sekundäre Natriumsalz des anderen am Kohlenstoffatome 2 hydroxylierten Derivats der Meso-1,4-dioxyadipinsäure,

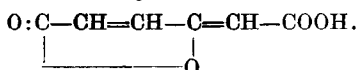


nach links drehen wird, so muß selbstverständlich das Salz des entsprechenden, am Kohlenstoffatome 2 hydroxylierten Derivats der l-1,4-Dioxyadipinsäure,



noch ganz bedeutend stärker als jenes nach links drehen. Demnach muß dem $-3,97^\circ$ drehenden Salz aus α -d-Dextrotrioxyadipinsäure die erstere Raumformel und dem $-35,22^\circ$ drehenden Salz aus β -d-Dextrometasaccharonsäurelacton die zuletzt niedergeschriebene Raumformel zuerteilt werden.¹⁾

Die Überführung der isomeren d-1,3,4-Trioxyadipinsäuren in 3-Oxymuconsäuremonolacton,



Die Gegenwart einer normalen Kette von sechs Kohlenstoffatomen in den acht raumisomeren Metasaccharinen bzw. in den hieraus durch Oxydation mit Salpetersäure entstehenden sechs raumisomeren 1,3,4-Trioxyadipinsäuren läßt sich nun mit der größten Leichtigkeit durch die Überführung der letzteren in das prächtig krystallisierende 3-Oxymuconsäurelacton feststellen; das-

¹⁾ Die Richtigkeit der hier gezogenen Schlüsse muß sich später bei der Isolierung der vier Metasaccharine der Linksreihe bestätigen, denn die aus α -l-Galacto- bzw. α -l-Dextrometasaccharin durch Oxydation entstehenden 1,3,4-Trioxyadipinsäuren müssen mit den entsprechenden Säuren der Rechtsreihe identisch sein, während die β -Derivate dann selbstverständlich antipodische 1,3,4-Trioxyadipinsäuren liefern werden.

selbe entsteht höchstwahrscheinlich auch als Zwischenprodukt bei der Umwandlung der Trioxyadipinsäuren mittelst Jodwasserstoffs in Adipinsäure.¹⁾

Ein Gemisch von 3 g α -d-Galaktometasaccharonsäure, Schmelzp. 155° , 1,8 g feingepulvertem Kochsalz und 12 ccm Essigsäureanhydrid wurde 8 Stunden lang in einem auf $100-110^{\circ}$ erwärmten Bade erhitzt; das dunkelbraungefärbte Reaktionsgemisch wurde zunächst durch Destillation bei 20 mm Druck (Bad am Ende 100°) von Essigsäure und Anhydrid befreit und dann gut zuerst mit kaltem und darauf mit heißem Äther ausgezogen. Der Ätherauszug, 3 g, bestand aus einem Gemisch von 1,3 g eines dicken Sirups, welcher bis jetzt nicht weiter untersucht worden ist, aber bei einer zweiten Behandlung mit Kochsalz und Anhydrid unverändert blieb, und von 0,7 g gelblichen, sehr hoch schmelzenden Krystallen; da das Öl in kaltem Wasser leicht, die feste Substanz dagegen nur ganz wenig löslich ist, so gewinnt man die letztere sofort fast vollkommen rein durch einfaches Waschen mit wenig Wasser. Die Krystalle, 0,65 g, lösten sich schwierig in 12 ccm kochendem Wasser auf; es schieden sich dann rasch aus dem noch heißen Filtrate durchsichtige, schwere, gelbliche Tafeln, 0,5 g, ab, die zwischen $228-230^{\circ}$ schmolzen; das wäßrige Filtrat gab 0,13 g mehr ebenso reine Substanz.

0,1848 g gaben 0,3484 CO_2 und 0,0503 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Gef.
C	51,43	51,42
H	2,86	3,02

Das 3-Ozamuconsäuremonolacton bleibt selbst bei längerem Kochen in wäßriger Lösung völlig unverändert; eine Lösung von 0,2112 g Substanz in 20,8874 g Wasser zeigte im 2-dcm-Rohre nicht die geringste Drehung. Die optisch untersuchte Lösung nahm nun beim Titrieren (Phenolphthalein als Indikator) 15,5 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyd in der Kälte und im ganzen in der Wärme

¹⁾ Kiliani, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 645 (1885).

28,97 ccm n_{10} -Alkali auf; es lag also offenbar eine Lactonsäure vor. Ferner wurde noch festgestellt, daß das so erhaltene sekundäre Natriumsalz, $C_6H_4O_5Na_2$ — Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 30,15 g — im 2-dcm-Rohre nicht die geringste Drehung zeigte, und endlich auch noch gefunden, daß die hieraus bei Zusatz der berechneten Menge n_{10} -Chlorwasserstoffs usw. freigesetzte Säure, 0,2 g, Ätherauszug, nicht aus 3-Oxymuconsäurelacton, sondern aus einem gelblichen, in kaltem Wasser leicht löslichen Sirup — vielleicht 3-Ketohydromuconsäure — bestand.

Das 3-Oxymuconsäurelacton ist schließlich auch noch aus der weiter unten beschriebenen α -d-Dextrometasaccharonsäure bzw. aus dem β -d-Dextrotrioxyadipinsäuremonolacton mittelst Kochsalz und Essigsäureanhydrid dargestellt worden; die raumisomeren Trioxyadipinsäuren, $COOHCHOHCH_2CHOHCHOHCOOH$, werden wohl zunächst bei dieser Reaktion in isomere 1,4-Dichlor-3-oxiadipinsäuren, $COOHCHClCH_2CHOHCHClCOOH$, übergeführt, woraus durch Abspaltung von 2 Mol. Chlorwasserstoff, zwei Phasen,¹⁾ und gleichzeitiger Lactonbildung sich dann in allen Fällen nur ein und dasselbe optisch inaktive 3-Oxymuconsäuremonolacton bilden kann.

V. d-Glucose und 8fach normales Natriumhydroxyd.

Wie schon erwähnt, bilden sich bei dieser Reaktion aus 100 g Zucker²⁾ 40—45 g d,l-Milchsäure, 15—10 g d,l-1-Oxybutyrolacton und 25 g andere Saccharine, welche größtenteils — bis zu 20 g — aus α - und β -d-Dextrometasaccharin bestehen; es entsteht hier im Gegensatz zur d-Galaktose eine viel geringere Menge, etwa 2 g, α - und β -d-Isosaccharin; ferner bildet sich nur ganz wenig Zuckerharz, so daß man regelmäßig 80 g nicht

¹⁾ Diese Annalen 318, 2 (1901).

²⁾ Das Resultat ist dasselbe, ganz gleich, ob man d-Mannose, d-Glukose oder d-Fruktose anwendet.

flüchtige Saccharine aus 100 g Dextrose erhält. Ein Versuch z. B. mit 500 g d-Glucose gab 305,1 g Äther lösliche und 106,9 g Essigäther lösliche Saccharine; letztere lieferten dann bei der Acylierung 13 g Zuckerharz.

Der ätherische Auszug gab, nach dem Lösen in 300 g Wasser, Ausziehen mit Äther usw., im ganzen 229,56 g krystallisiertes Zinklactat, entsprechend 139 g freier Milchsäure. Die übrigen zurückgewonnenen Saccharine wurden dann mittelst Äthers und Essigäthers in fünf Fraktionen, 47,6 g (a); 60,25 g (b); 54,35 g (c); 24,25 g (d) und 42,65 g (e) zerlegt. Die ersten drei Fraktionen — ursprüngliche kalte ätherische Auszüge — bestanden vorwiegend aus d,l-Milchsäure und d,l-1-Oxybutyrolacton, enthielten aber noch wenigstens 40 g C₆-Metasaccharine.

Die Gegenwart von 1-Oxybutyrolacton wurde durch Überführung in das rohe Brucinsalz und darauffolgende Umwandlung des hieraus freigemachtem Lacton in das optisch inaktive bei 130° schmelzende Phenylhydrazid (mehr wie 50 g wirklich erhalten) festgestellt; ferner wurden auch, bei diesen Operationen, 4 g Mischkrystalle von α - und β -d-isosaccharinsaurem Brucin, Schmelzpunkt 185°, $[\alpha]_D^{20} = -22,45^\circ$ gewonnen; das hieraus freigemachte Saccharingemisch zeigte $[\alpha]_D^{20} = +31,67^\circ$ und gab dann, neben 0,3 g α -isosaccharinsauren Kalks, das über 210° schmelzende, in kochendem Alkohol kaum lösliche β -isosaccharinsaure Brucin.

Das α - und β -d-Dextrometasaccharin. Um die C₆-Metasaccharine zu gewinnen, ist es zunächst wichtig, die C₃, C₄-Saccharinsäuren möglichst vollständig zu entfernen. Die ätherischen Auszüge werden deshalb am besten in der gleichen Menge Wasser gelöst und dann 20 mal mit Äther extrahiert; die noch in dem Wasser zurückbleibenden Saccharine werden darauf wieder mit heißem Äther ausgezogen, solange jedesmal 3 g oder mehr in 1/2 Liter Lösungsmittel eingehen; die ungelösten, jetzt kaum beweglichen Saccharine werden dann mit 2 Tln. Essigäther, unter kräftigem Umschütteln, digeriert, und die in der

Kälte in der Lösung bleibenden Saccharine nochmals mit heißem Äther usw. extrahiert, bis man schließlich eine Zerlegung (a) in aus Wasser in Äther eingehende C_3 -, C_4 -Saccharinsäuren, und (b) in sehr wenig in heißem Äther sich lösende C_6 -Saccharine erreicht hat. Sehr zweckmäßig ist schließlich auch das Verfahren, die noch in Fraktion b spurenweise vorhandenen C_3 , C_4 -Saccharine durch wochenlang fortgesetztes Abdampfen der wäßrigen Lösung zu verflüchtigen. Da ferner in diesem Falle alle direkt (d. h. nicht aus spurenweise synthetisch gebildeten Pentosen und Hexosen) entstehenden C_6 -Saccharine rechtsdrehend sind, so liefert auch noch das Polariskop bei den Trennungsversuchen wertvolle Hilfe.

Die Isolierung der beiden Hauptprodukte α - und β -d-Dextrometasaccharin aus dem so endlich aus 100 g Dextrose usw. gewonnenen rohen Saccharinsäuregemische (b), 25—30 g, gelingt auf dreierlei Weise.

Das β -Dextrometasaccharin, Schmelzp. 92° , $[\alpha]_D^{20} = +8,2^\circ$, gibt die folgenden für Trennungsversuche wichtigen Derivate: 1. ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in Prismen krystallisierendes, Calciumsalz $[\alpha]_D^{20} = -23,25^\circ$; 2. ein zwischen 130 — 150° sich zersetzendes, in langen, durchsichtigen, rechtwinkligen Tafeln, oder in voluminösen Nadeln krystallisierendes Brucinsalz $[\alpha]_D^{20} = -33,14^\circ$; 3. ein in siedendem absolutem Alkohol kaum lösliches, zwischen 180 — 190° sich zersetzendes Strychninsalz, $[\alpha]_D^{20} = -30,79^\circ$.

Das α -Dextrometasaccharin, Schmelzpunkt 104° , $[\alpha]_D^{20} = +25,28^\circ$, gibt andererseits 1. ein in kaltem Wasser leicht lösliches Calciumsalz; 2. ein zwischen 140 bis 150° schmelzendes, in durchsichtigen Blättchen krystallisierendes Brucinsalz, $[\alpha]_D^{20} = -23,14^\circ$; 3. ein bei 146° schmelzendes Strychninsalz, $[\alpha]_D^{20} = -19,5^\circ$, welches sich in warmem Alkohol leicht auflöst.

Führt man nun das in Rede stehende Gemisch, nach dem Titrieren usw., in die Brucinsalze über und krystallisiert dann wiederholt aus 2 Tln. Alkohol um, so lassen sich

mehr wie die Hälfte der vorhandenen Brucinsalze in einer Reihe von Fraktionen, Schmelzp. 100—150°, abscheiden; die ersten Fraktionen bestehen gewöhnlich aus fast reinem β -Salz, die mittleren aus Mischkrystallen von α - und β -Salz, die sich kaum durch Umkrystallisieren in die Komponenten spalten lassen, und zuletzt kann sich auch reines α -Salz abscheiden. Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens der einzelnen Fraktionen gibt übrigens sofort Auskunft über den Prozentsatz der vorhandenen Isomeren. Ein nur 10 Proz. oder weniger α -Derivat enthaltendes β -dextrometasaccharinsaures Brucin, $[\alpha]_D^{20} = -32-33^\circ$, liefert sofort bei der Überführung in das Calciumsalz bzw. das Phenylhydrazid (s. u.) und darauffolgendes Krystallisieren aus Wasser bzw. Alkohol ein vollkommen reines β -Produkt.

Hat man nun ein Präparat des β -dextrometasaccharinsauren Kalks in den Händen, so kann man auch das rohe C_6 -saccharinsaure Gemisch direkt in die Calciumsalze überführen; die konzentrierte wäßrige Lösung derselben scheidet, nach Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol, Impfen, und nach 2—3 Wochen langem Stehen, eine sehr große Quantität des reinen β -Salzes ab; die Filtrate enthalten aber selbstverständlich dann immer noch viel davon.¹⁾

Schließlich hat sich aber das folgende Trennungsvorgehen, wenn auch noch nicht als exaktes, so doch als weitaus das geeignetste herausgestellt. Das rohe C_6 -Saccharinsäuregemisch, bzw. noch besser das aus den zuerst möglichst vollständig abgeschiedenen Brucinsalzen zurückgewonnene Gemisch von α - und β -Dextrometasaccharin, wird 16 Stunden lang in wäßriger Lösung mit überschüssigem, sehr fein pulverisiertem Strychnin gekocht; das Filtrat wird möglichst sorgfältig bei 50° unter 20 mm Druck von Wasser befreit, die gummiartigen Salze werden in 4 Tln. 92 prozentigem warmem Alkohol

¹⁾ S. Anm. 1 S. 60.

aufgelöst. Es scheidet sich dann, langsam beim Kratzen, schnell beim Impfen, eine große Quantität, 30—35 g (aus 25 g rohem Gemische), des rohen β -dextrometasaccharinsäuren Strychnins, Schmelzp. 180—190°, ab; die in dem Filtrate vorhandenen Salze geben gewöhnlich, selbst nach nochmaligem Digerieren mit Strychnin usw., beim Auflösen in 3—4 Tln. Alkohol nur noch eine ganz kleine Menge des β -Salzes.

Obwohl nun das reine Strychninsalz des α -Dextrometasaccharins (s. u.), Schmelzp. 146°, ebenfalls sehr schön aus 95prozentigem Alkohol krystallisiert, gelang es niemals, dasselbe durch Impfen usw. aus dem soeben erwähnten Filtrate vom β -Salz abzuscheiden, weil darin auch noch viel β -dextrometasaccharinsäures Strychnin vorhanden ist, und dieses sich dann mit dem α -Salz zu einem nicht zerlegbaren, in Alkohol unlöslichen, öligen Salzgemisch vereinigt. Ein zuerst vielversprechendes Trennungsv erfahren für α - und β -d-Galaktometasaccharin (s. o.) hat sich, aus ähnlichen Gründen, als absolut erfolglos gezeigt.

Die Überführung der Saccharine in die Strychninsalze hat übrigens auch noch den Nachteil, daß die Salzbildung selten bis auf 80 Proz. steigt; es ist deshalb immer nötig, die alkoholischen Filtrate, nach möglichst vollständiger Abscheidung der krystallinischen Salze, nochmals, in wäßriger Lösung, mit Strychnin usw. zu digerieren.

Ferner enthält auch das abgeschiedene rohe β -dextrometasaccharinsäure Strychnin bis zu 10 Proz. α -Salz, welches sich auf keine Weise durch weiteres Umkrystallisieren beseitigen läßt; hiernach könnte man denken, daß es zweckmäßiger wäre, das zuerst erwähnte Trennungsv erfahren mittelst Brucin anzuwenden — aber die Bildung von Mischkrystallen und deren Trennung bietet in diesem Falle noch erheblich größere Schwierigkeiten. Man ist deshalb gezwungen, daß rohe β -dextrometasaccharinsäure Brucin durch die Überführung in das

Kalksalz zu reinigen; 6,75 g Rohsaccharin gab so regelmäßig, nach 2—3 Wochen langem Stehen einer konzentrierten wäßrig alkoholischen Lösung, 6,03 g reines wasserfreies Calciumsalz anstatt 8,24 g berechnet.

Die Abscheidung des reinen β -Dextrometasaccharins ist hiernach eine verhältnismäßig leichte Aufgabe; weit- aus schwieriger dagegen ist die vollständige Isolierung des prächtig krystallisierenden, bei 104° schmelzenden α -d-Dextrometasaccharins.

Das oben erwähnte alkoholische Filtrat, aus welchem sich kein rohes β -Salz mehr abscheiden läßt, und welches noch ein öliges Gemisch von α - und β -dextrometasaccharin-saurem Strychnin enthält, wurde zunächst mit Bariumhydroxyd usw. versetzt. Hat man nun *zuerst* die Brucinsalze von α - und β -Dextrometasaccharin, wie oben erwähnt, möglichst vollständig aus dem rohen C_6 -Saccharinsäuregemische abgeschieden und *nur* die hieraus zurückgewonnenen Saccharine mit Strychnin usw. behandelt, so erstarrt das aus den öligen Strychninsalzen zurückgewonnene α - und β -Metasaccharingemisch regelmäßig beim Kratzen; man muß aber dennoch 2—3 Monate stehen lassen, um eine möglichst vollständige Abscheidung des α -Dextrometasaccharins zu erreichen. Die Krystalle wurden dann, durch Zusatz von kaltem Essigätheralkohol (gleichen Volumen), Reiben usw., von viel anhaftendem Öle befreit. Sie schmolzen ohne weiteres über 100° , und einmaliges Umkrystallisieren aus Essigäther genügte, um ein völlig reines Präparat, in durchsichtigen, schweren Prismen, Schmelzp. 104° , zu gewinnen.

Das aus dem Essigätheralkoholfiltrate zurückgewonnene ölige Gemisch von α - und β -Dextrometasaccharin gab nun, bei der erneuten Behandlung mit Strychnin usw., noch rohes, zwischen 180 — 190° schmelzendes β -Salz; und die öligen, in Alkohol löslichen, Strychninsalze lieferten dann, bei der Überführung in die freien Saccharine usw., wieder noch Krystalle von α -Dextrometasaccharin. Es gelang endlich, auf diesem sehr mühevollen Wege mehr

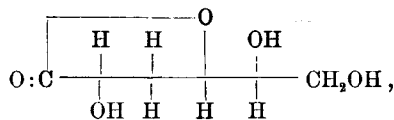
wie 10 g des reinen α -Dextrometasaccharins zu erhalten, während ich mehr als 40 g des entsprechenden β -Derivats in den Händen hatte.

Schließlich verdient noch ganz speziell hervorgehoben zu werden, daß mit der größten Sorgfalt auch noch auf die Gegenwart des sehr stark nach rechts drehenden α -d-Saccharins, des α -methylierten d-arabonsauren Lactons, Schmelzp. 160° , gesucht wurde — aber ohne Erfolg.

Diese Substanz, welche, wie schon bekannt, in großer Menge — bis zu 10 Proz. des Gewichtes des angewandten Zuckers — aus d-Glucose, d-Fructose, d-Mannose und Calciumhydroxyd entsteht, wurde deshalb auch sehr genau untersucht (s. u.).

Ihre Abwesenheit bei der Einwirkung von normalen bis 8fach normalen Metallhydroxyden auf die Glieder der d-Glucosereihe erklärt sich einfach durch eine vorzugsweise eintretende Spaltung der α - und β -d-Glucose (3-Ketohexosen) in Diose, Aldotetrose und Glycerinaldehyd (s. Einleitung).

Die Konstanten des β -d-Dextrometasaccharins,



bzw. seiner Derivate.

Das Calciumsalz. Das sich, wie oben angegeben, aus konzentrierten wäßrigalkoholischen Lösungen abscheidende Calciumsalz braucht nur einmal aus 5 Tln. heißen Wassers umkrystallisiert zu werden, um völlig rein erhalten zu werden; es scheidet sich in schweren, wasserfreien Nadeln ab, die beim Trocknen auf 100° von Spuren mechanisch eingeschlossenen Wassers befreit werden.

0,3399 g gaben beim Glühen 0,0457 CaO.

	Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2$	Gef.
Ca	10,05	9,64

Das spezifische Drehungsvermögen ist zu $-23,25^{\circ}$ bestimmt worden, d. h. 1,02325 g Substanz und $25,24605^{\circ}$

Wasser gaben $[\alpha]_{20}$ im 2-dcm-Rohre = $-1,83^\circ$; wie man sieht, bleibt noch eine erhebliche Quantität Salz in kaltem Wasser gelöst, welches deshalb durch Eindampfen bzw. Zusatz von Alkohol zu gewinnen ist.

Das Lacton. Das aus dem Calciumsalz mittelst Oxalsäure usw. freigemachte Lacton erstarrte immer vollkommen nach dem Abdestillieren des Wasser bei 20 mm Druck und schmolz ohne weiteres zwischen $80-90^\circ$. Es löste sich erst vollständig in 80 Tln. siedendem Äthylacetat auf und schied sich dann, beim Einengen zu einem Viertel des ursprünglichen Volumens, in schweren, meßbaren, durchsichtigen Tafeln, Schmelzp. 92° , ab.

0,2113 g gaben 0,3420 CO_2 und 0,1202 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	Gef.
C	44,44	44,16
H	6,17	6,36

Die Substanz löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol auf, ist aber weit schwieriger als das entsprechende α -Dextrometasaccharin in heißem Essigäther löslich. Gefunden $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8,2^\circ$, d. h. 0,9973 g Substanz und 24,0323 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $+0,50^\circ$.

Das Phenylhydrazid scheidet sich nach kurzem Stehenlassen einer homogenen Lösung von gleichen Teilen Lacton, Phenylhydrazin und Alkohol in glatter Weise ab; es krystallisiert, beim Auflösen von 5 g in 30 ccm heißem Alkohol, in derben, schweren, blättrigen Krystallen, 3,6 g vom Schmelzp. $124-126^\circ$, größtenteils wieder heraus.

0,2446 g gaben 0,4780 CO_2 und 0,1470 H_2O .

0,2298 g „ 21,2 ccm trocknen N_2 bei 17° u. 731 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$	Gef.
C	53,33	53,30
H	6,67	6,68
N	10,37	10,54

Das spezifische Drehungsvermögen ist bei 20° als $-30,7^\circ$ bestimmt worden, d. h. 1,0967 g Substanz und 25,9077 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre = $-1,26^\circ$.

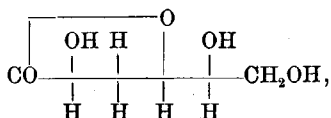
Das Brucinsalz, aus dem reinen Lacton und Brucin dargestellt, krystallisiert langsam aus 6 Tln. 97 prozen-

tigen Alkohols in wasserhellen, langen, rechtwinkligen Tafeln, oder rasch in voluminösen, derben Nadeln, die sich zu Klumpen vereinigen; das Salz schmilzt gegen 130° und zersetzt sich erst rasch gegen 150° . Gefunden $[\alpha]_D^{20} = -33,14^{\circ}$, d. h. 1,1466 g Substanz und 27,5162 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -2,68^{\circ}$.

Das *Strychninsalz*, aus 1 g Lacton und Strychnin dargestellt, krystallisierte aus 40 ccm 92 prozentigem Alkohol in schweren, derben Krusten, 2,48 g, die sich gegen 180 — 190° , unter Abscheidung von Strychnin, zersetzten, und die, wie schon oben hervorgehoben, in kochendem absolutem Alkohol nur spurenweise löslich sind. Gefunden $[\alpha]_D^{20} = -30,79^{\circ}$, d. h. 1,1825 g Substanz und 28,3887 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -2,46^{\circ}$.

Das *Chininsalz*, 7 g, löste sich leicht in 20 ccm heißem Alkohol auf und schied sich beim Erkalten in derben, aus Nadeln bestehenden Krusten, 3,61 g vom Schmelzpunkt 150 — 155° , aus. Das spezifische Drehungsvermögen bei 20° wurde als $-113,6^{\circ}$ bestimmt, d. h. 0,8250 g Substanz und 19,8195 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -9,18^{\circ}$. Wie aus den angegebenen Konstanten der drei Alkaloidsalze ersichtlich,¹⁾ ist das β -d-Dextrometasaccharinsäureion stark linksdrehend (man vergleiche auch die oben mitgeteilten optischen Angaben über das Calciumsalz).

Die Konstanten des α -d-Dextrometasaccharins,



bzw. seiner Derivate.

Das *Lacton*, 3,0 g vom Schmelzp. 98 — 101° , löste sich leicht in $\frac{1}{4}$ Liter heißen Äthylacetats auf; das auf 100 ccm eingeeengte Filtrat gab beim Stehenlassen 2,4 g

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 18.

des reinen Lactons in Form von schweren, meßbaren, durchsichtigen, tafelartigen Krystallen, Schmelzp. 104° .

0,2022 g gaben 0,3290 CO_2 und 0,1135 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	Gef.
C	44,44	44,37
H	6,17	6,24

Die Substanz löste sich leicht in kaltem Alkohol und Wasser auf und gab $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25,28^{\circ}$, d. h. 0,8734 g Substanz und 21,0018 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= +2,04^{\circ}$. Das hieraus mittelst 2,1 g Brucins usw. dargestellte *Brucinsalz* schied sich aus 20 ccm 95 prozentigem Alkohol sehr langsam in flachen, voluminösen, weichen, derben Nadeln, 1,51 g, Schmelzp. $145-150^{\circ}$, ab. Gefunden $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23,14^{\circ}$, d. h. 1,0068 g Substanz und 24,1773 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -1,87^{\circ}$. Das Salz ist bedeutend leichter als das entsprechende β -dextrometasaccharinsaure Brucin in Alkohol löslich und scheidet sich übrigens auch nur sehr langsam und sehr unvollständig wieder ab; es krystallisiert auch in durchsichtigen, gekrümmten Tafeln und bildet, wie schon erwähnt, mit dem entsprechenden β -Salz sehr beständige Mischkrystalle.

Das Strychninsalz, 2,8 g, löste sich leicht in 10 ccm heißem Alkohol auf, schied sich immer beim Abkühlen bzw. Stehenlassen als dicker Sirup größtenteils wieder ab; setzt man aber 1 g Wasser und dann 10 ccm mehr Alkohol zu der warmen Lösung und kratzt mit einem Glasstabe, so fällt das Salz rasch in der Form eines voluminösen weißen, krystallinischen Pulvers, 1,02 g, Schmelzp. $145-147^{\circ}$, ab; gefunden $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19,5^{\circ}$, d. h. 0,6622 g Substanz und 15,8590 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -1,58^{\circ}$.

Das Chininsalz, aus 1 g Lacton und 2 g Chinin dargestellt, löste sich leicht in 4 ccm heißem Alkohol auf und gab dann beim Stehen 1,21 g weiße, voluminöse zusammengruppierte Nadeln, Schmelzp. $135-140^{\circ}$, mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -100,9^{\circ}$, d. h. 0,9457 g Substanz und 22,6404 g

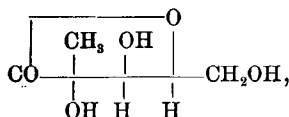
Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $-8,177^{\circ}$. Das α -d-Dextrometasaccharinsäureion muß, nach den soeben mitgeteilten Konstanten der drei Alkaloidsalze,¹⁾ eine schwache Rechtsdrehung zeigen.

Das Phenylhydrazid bildet sich glatt nach kurzem Stehenlassen eines homogenen Gemisches von je 0,5 g Lacton, Phenylhydrazin und Alkohol. Das gut mit kaltem Essigäther gewaschene Rohprodukt, 0,78 g, Schmelzp. 90 bis 95° , löste sich in heißem Äthylacetat auf und schied sich dann in Öltropfen ab, welche sich beim Reiben in ein weißes, flockiges Pulver umwandelten. Eine 4 prozentige wäßrige Lösung der Substanz zeigte im 1-dcm-Rohre nicht die geringste Drehung. Das Hydrazid wurde für die Analyse²⁾ noch aus 1 ccm heißen Alkohols umkrystallisiert und so 0,25 g durchsichtige Tafeln vom Schmelzp. $100-103^{\circ}$ erhalten.

0,2082 g gaben 0,4126 CO_2 und 0,1276 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	Gef.
C	53,33	54,04
H	6,67	6,81

Die Konstanten des α -d-Saccharins,



bzw. seiner Derivate.

Das Lacton, 5 g, wird am besten aus 130 ccm heißem Aceton umkrystallisiert; es schieden sich beim Erkalten 4,0 g wasserhelle, meßbare, schwere Krystalle vom Schmelzp. 160° ab; gefunden $[\alpha]_D^{20} = +93,28^{\circ}$, d. h. 0,9431 g Substanz und 22,6050 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $+7,55^{\circ}$. Das Lacton kann auch aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden; seine geringe Löslichkeit in Äther, sowie sein Verhalten beim Ausziehen

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 18.

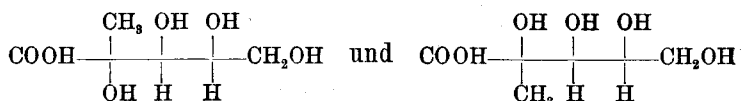
²⁾ Vgl. Anm. 2 S. 10.

einer 25 prozentigen wäßrigen Lösung mit Äther ist schon früher erwähnt worden.¹⁾

Das von Fischer und Passmore beschriebene²⁾ *Säurephenylhydrazid*, in gewohnter Weise dargestellt, krystallisierte aus Essigäther in sehr voluminösen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 167—169° und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +50,3^\circ$, d. h. 0,6325 g Substanz und 15,2514 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre $= +2,03^\circ$.

Das *Brucinsalz*, 10 g, schied sich aus einer heißen Lösung von 50 ccm 90 prozentigem Alkohol in voluminösen, weißen Nadeln, Schmelzp. 152°, ab. Gefunden $[\alpha]_D^{20} = -26,07^\circ$, d. h. 1,0668 g Substanz und 25,5863 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -2,11^\circ$. Hieraus folgt,³⁾ daß das α -d-Saccharinsäureion schwach linksdrehend wirken muß.⁴⁾ Das Brucinsalz bleibt oft längere Zeit in übersättigtem Zustande in Alkohol gelöst, eignet sich daher durchaus nicht zu Trennungen; sehr schön dagegen ist das von Kiliani zuerst dargestellte Chininsalz,⁵⁾ welches sich selbst aus 12—15 Tln. Alkohol in großer Menge in Nadeln vom Schmelzp. 152° abscheidet.

Nach meiner Theorie der Saccharinbildung können nun aus α - und β -d-Glucose⁶⁾ nur zwei Saccharinsäuren von folgenden Raumformeln



entstehen, d. h. die beiden α -methylierten d-Arabo- und d-Ribonsäuren. Da nun die verschiedenen Derivate des α -Saccharins eine sehr große Ähnlichkeit mit den ent-

¹⁾ Diese Annalen 357, 310 (1907).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2728 (1889).

³⁾ Vgl. Ann. 1 S. 18.

⁴⁾ Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2216 (1885); Ekenstein, Torissen und Reicher, Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 384.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1202 (1904).

⁶⁾ Diese Annalen 357, 308 (1907) und Spoeher, Amer. chem. Journ. 43, 228, 243 (1910).

sprechenden Derivaten der d-Arabonsäure bzw. der oxy-methylierten d-Arabonsäure zeigen,¹⁾ so halte ich die oben für α -d-Saccharin angegebene Raumformel für gerechtfertigt. Wenn nun die Benzilsäureumlagerung bei der Saccharinbildung nicht ausschließlich asymmetrisch verlief — was ich aber als sehr wahrscheinlich halte —, so muß selbstverständlich das zweite β -d-Saccharin, d. h. das α -methylierte d-Ribonsäurelacton noch in den saccharinsäuren Mutterlaugen von α -Saccharin vorhanden sein.

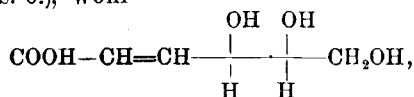
Über die Oxydation des α - und β -d-Dextrometasaccharins zu den raumisomeren 1,3,4-Trioxyadipinsäuren.

Versuche, die α - und β -d-Dextrometasaccharine, analog den entsprechenden d-Galaktometasaccharinen (s. o.), bei 200—210° ineinander umzuwandeln, sind bis jetzt nur mit dem viel leichter zugänglichen β -Lacton ausgeführt worden. Diese Substanz, 6,18 g, Schmelzp. 92°, gab nach 9stündigem Erhitzen und darauffolgender Acylierung usw. neben 3 g Harz wieder 3,9 g Saccharinsäuregemisch zurück. Die Behandlung mit Strychnin usw. lieferte zunächst im ganzen 4,02 g rohes β -dextrometasaccharinsäures Strychnin, woraus dann 1,05 g krystallisiertes β -Calciumsalz zurückgewonnen wurde.

Die aus den gummiartigen, in Alkohol löslichen Strychninsalzen erhaltenen Saccharine, 2,43 g, gaben 9,1 g Brucinsalze, wovon sich beim Umkrystallisieren aus 20 ccm Alkohol 6,23 g krystallinische Salze, Schmelzpunkt 120—150°, mit $[\alpha]_D^{20} = -22,03^\circ$ abschieden. Es wurde deshalb zuerst angenommen, daß reines α -Salz vorlag, bis gefunden wurde, daß der hieraus freigemachte Sirup, 1,52 g, $[\alpha]_D^{20} = -2,97^\circ$ zeigte; darauffolgendes Impfen mit α -Dextrometasaccharin gab nur ganz wenig Krystalle. Es gelang aber endlich, hieraus bei der Behandlung mit Phenylhydrazin und Alkohol eine kleine Menge, 0,1 g, von α -d-Dextrometasaccharinsäurephenylhydrazid, Schmelzp. 100—105°, zu gewinnen. Offenbar

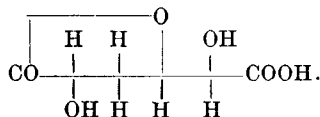
¹⁾ Diese Annalen 357, 226 (1907); Spoehr, Amer. chem. Journ. 43, 235 (1910).

war neben den beiden nach Rechts drehenden α - und β -Dextrometasaccharinen eine dritte, stark linksdrehende Substanz (s. o.), wohl



noch vorhanden; der gewünschte Nachweis der Beziehungen der Dextrometasaccharine zueinander ließe sich daher viel schärfer mit dem schwer zugänglichen α -Lacton ausführen. Dieser Versuch ist aber bald überflüssig geworden, weil es gelang, die beiden durch Oxidation von α - und β -Dextrometasaccharin mit Salpetersäure entstehenden raumisomeren 1,3,4-Trioxydipinsäuren mittelst Kochsalzes und Essigsäureanhydrid in dasselbe prächtig krystallisierende, bei 228—230° schmelzende 3-Oxymuconsäurelacton überzuführen.

Das β -d-Dextrometasaccharonsäurelacton,



Ein Gemisch von 4,6 g β -Dextrometasaccharin und 18,4 g Salpetersäure, spez. Gew. 1,21, wurde 48 Stunden lang auf 60° erhitzt und dann bei 20 mm Druck (Bad am Ende 100°) abdestilliert. Der Rückstand, 3,85 g, wurde in $\frac{3}{4}$ Liter heißen Wassers gelöst und bis zur alkalischen Reaktion mit etwas mehr als der berechneten Menge Calciumhydroxyd digeriert. Da das von 1,2 g unlöslichem oxalsaurem Kalk befreite Filtrat beim Einengen keine schwer löslichen Calciumsalze lieferte, wurden die Salze in gewohnter Weise mit Alkohol gefällt. Die über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Salze enthielten 21,99 Proz. Calciumoxyd, zeigten $[\alpha]_D^{20} = -14,6^\circ$ und gaben dann mit Oxalsäure usw. wieder 2,65 g Säuresirup, $[\alpha]_D^{20} = -1,88^\circ$, zurück. Hieraus wurden endlich durch Digerieren in wäßriger Lösung mit überschüssigem

Chinin usw. im ganzen 6,6 g schwer in kaltem Wasser lösliche Chininsalze, Schmelzp. 170—180°, gewonnen. Das mittelst Bariumhydroxyds usw. freigemachte Säuregemisch, 1,15 g, löste sich beim Erhitzen größtenteils in 150 ccm Äthylacetat auf; das eingeeengte Filtrat gab dann 0,87 g reine Substanz in der Form von farblosen Prismen, Schmelzp. 165°.

Ein zweiter Oxydationsversuch mit 18,6 g β -Dextrometasaccharin gab 2,13 g mehr reine Lactonsäure; es entstehen bei der Oxydation gleichzeitig auch noch eine Reihe von anderen Säuren, unter denen wohl auch Äpfelsäure vorhanden ist. Das zuletzt erhaltene Monolacton der 1,3,4-Trioxypadipinsäure, 2,13 g, wurde für die Analyse usw. in 60 ccm heißem Aceton gelöst und dann mit dem gleichen Volumen Essigäther versetzt, wobei sich zunächst 0,35 g harzige Krystalle abschieden. Das nun eingeeengte Filtrat lieferte beim Stehenlassen 1,37 g schwere, meßbare, schwach gelbliche Prismen vom Schmelzp. 165°.

0,1904 g gaben 0,2854 CO₂ und 0,0797 H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₈ O ₆	Gef.
C	40,90	40,87
H	4,55	4,67

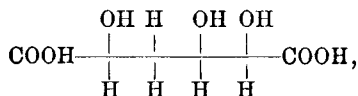
Das spezifische Drehungsvermögen der Lactonsäure ist bei 20° als $-4,73^\circ$ bestimmt worden, d. h. 0,6081 g Substanz und 14,7025 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dcm-Rohre = $-0,19^\circ$. Beim Titrieren der optisch untersuchten Lösung trat in der Kälte nach Zusatz von 45 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyd stark alkalische Reaktion ein; beim Erwärmen aber wurde die Lösung wieder sauer und zeigte sich erst nach Zusatz von im ganzen 69,1 ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali wieder ganz schwach alkalisch. Das in der Lösung vorhandene gummiartige, sekundäre Natriumsalz, berechnet 0,8224 g C₆H₈O₇Na₂, wurde nun in Wasser bis zum Gesamtgewicht von 21,2915 g aufgelöst: gefunden $[\alpha]_D^{20} = -35,22^\circ$, d. h. $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre = $-2,75^\circ$.

Hieraus läßt sich, wie oben gezeigt, die Raumformel des trioxyadipinsäuren Salzes feststellen.

3-Oxymuconsäurelacton.

Ein Gemisch von 1,87 g β -d-Dextrometasaccharonsäurelacton, 1,2 g feingepulvertem Kochsalz und 8 ccm Essigsäureanhydrid wurde 9 Stunden lang auf 100—110° erhitzt und dann im übrigen genau wie oben beim analogen Versuche mit α -d-Galaktometasaccharonsäure beschrieben verfahren. Das erhaltene 3-Oxymuconsäurelacton schied sich aus heißem Wasser in durchsichtigen schweren gelblichen Tafeln ab, 0,44 g vom Schmelzp. 228—230°. Der Schmelzpunkt blieb unverändert, als es mit einer gleichen Menge eines Präparats aus der d-Galaktoreihe gemischt wurde. Eine Lösung von 0,2823 g Substanz in 27,98272 g Wasser zeigte im 2-dcm-Rohre nicht die geringste Drehung und nahm dann in der Kälte 20,5 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyd, berechnet 20,16 ccm, und in der Wärme im ganzen 39,1 ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali bis zur Neutralisation auf. Die 1 prozentige wäßrige Lösung des so erhaltenen sekundären Natriumsalzes zeigte sich ebenfalls im 2-dcm-Rohre als optisch inaktiv und darauffolgender Zusatz von $\frac{n}{10}$ -Chlorwasserstoff usw. gab nicht wieder die ursprüngliche Substanz, sondern ebensoviel eines gelben, in kaltem Wasser leicht löslichen Sirups zurück. Hiernach ist ein Zweifel an der Identität des gewonnenen 3-Oxymuconsäurelactons aus den beiden raumisomeren Trioxyadipinsäuren ausgeschlossen.

Die α -d-Dextrometasaccharonsäure,



und ihre Überführung in 3-Oxymuconsäurelacton.

Ein Gemisch von 4,8 g α -d-Dextrometasaccharin, Schmelzp. 104°, und 19,2 g Salpetersäure, spez. Gew. 1,21, wurde 48 Stunden lang bei 60° erwärmt und dann bei

20 mm Druck (Bad am Ende 100°) abdestilliert. Der Rückstand, 4,15 g, in viel heißem Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Calciumhydroxyd digeriert, gab 1½ g Calciumoxalat; das bis auf einen halben Liter eingeeengte Filtrat schied beim Erkalten eine große Menge, 1,88 g, eines sehr schwer löslichen Kalksalzes in durchsichtigen Tafeln ab, welche in ihrem Aussehen dem α -d-galaktometasaccharonsauren Calcium außerordentlich ähnelten. Das stark konzentrierte Filtrat lieferte dann nur noch 0,55 g desselben Salzes. Die erste Fraktion, 1,88 g, verlor 0,44 g Wasser beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum; nach einer Kalkbestimmung hält aber das Salz noch 1 Mol. Krystallwasser fest.

0,2201 g gaben beim Glühen 0,0489 CaO.

	Ber. für $\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$	Gef.
Ca	22,4	22,2

Das noch übrigbleibende getrocknete Salz, 1,6328 g, gab nun mit Oxalsäure usw. 1,1048 g einer sirupartigen Säure (Ätherauszug), $[\alpha]_D^{20} = -1,36^\circ$ ($p = 3,49$), welche bis jetzt unter keiner Bedingung in den festen Zustand übergebracht werden konnte.

Beim Titrieren der optisch untersuchten wäßrigen Lösung nahm die Säure sofort in der Kälte 100 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumhydroxyd bis zur Neutralisation auf; da sich nun 114 ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali für 1,1048 g $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ berechnet, wurde im ganzen 125 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zu der erwärmten Lösung hinzugesetzt. Das spezifische Drehungsvermögen des so entstandenen sekundären Natriumsalzes, berechnet 1,3550 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Na}_2$, wurde, bei $p = 3,623$, $d = 1,01$, zu $-3,97^\circ$ bestimmt, d. h. $[\alpha]$ im 2-dcm-Rohre $= -0,29^\circ$. Als nun die wäßrige Lösung mit 125 ccm $\frac{n}{10}$ -Chlorwasserstoff versetzt wurde und das so erhaltene Gemisch von freier Säure und Kochsalz (nach Beseitigung des Wassers bei 20 mm Druck usw.) mit 4 ccm Essigsäureanhydrid 9 Stunden lang auf 100–110° erhitzt wurde, erhielt ich schließlich 0,32 g Krystalltafeln des

reinen 3-Oxymuconsäurelactons vom Schmelzp. 228—230°; diese Substanz ist zuerst auf diese eigentümliche Weise entdeckt worden.

VI. Formose und achtfach normale Natronlauge.

Es war nun von höchstem Interesse das Verhalten der aus Formaldehyd mittelst Bleihydroxyds synthetisch dargestellte Formose¹⁾ gegen sehr konz. Natronlauge kennen zu lernen. Besteht nämlich die Formose aus einem Gemische aller denkbaren Aldo-, 2- und 3-Ketopentosen und -hexosen, so müssen sich selbstverständlich bei der Reaktion neben viel dl-Milchsäure und dl-1-Oxybutyrolacton die vier oben beschriebenen C₆-Metasaccharine, alle acht theoretisch möglichen C₅-Metasaccharine, von denen bis jetzt nur die vier Isomeren der Rechtsreihe bekannt sind, und vier raumisomere C₆-Isosaccharine, je zwei der Rechtsreihe (bekannt) und je zwei der Linksreihe (unbekannt, aber Antipoden) bilden.

Die bis jetzt mit dem aus Formose usw. gebildeten Gemische von Saccharinsäuren ausgeführten Trennungsversuche haben nun festgestellt, daß die C₅-Saccharine in ungefähr derselben Menge wie die C₆-Saccharine vorhanden sind. Hieraus folgt ohne weiteres, daß die Formose etwa zur Hälfte aus Pentosen und zur anderen Hälfte aus Hexosen bestehen muß. Es wird aber voraussichtlich noch ein Jahr oder länger dauern, bis mir die Isolierung aller einzelnen Saccharine in reinem Zustande gelungen ist.

Deshalb sollen hier die bis jetzt erhaltenen Resultate mit Formose und 8fach normaler Natronlauge nur in knappster Form gegeben werden.

Man erhält regelmäßig 110 g Rohformose nach fünfstündigem Erhitzen (auf dem siedenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln) eines Gemisches von 347 g Kahlbaumschen Ph.-G. IV Formaldehyd, 2984 g Wasser und

¹⁾ Lobry de Bruyn und Ekenstein, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 18, 309—310.

14,6 g Bleihydroxyd; das größtenteils in Lösung gegangene Blei wird darauf durch Zusatz von 7,65 g krystallisierter Oxalsäure gefällt und das Wasser dann durch Destillation bei 20 mm Druck (Bad zuletzt 80°) entfernt. Die so dargestellte Formose enthält eine erhebliche Menge Zuckerharz, welches am besten durch Acylierung und darauffolgende Hydrolyse der in kaltem Äther eingehenden acylierten Zucker mit Wasser entfernt werden kann. Eine solche Behandlung ist allerdings für den Versuch mit Natronlauge überflüssig, da es aber durch die gewonnenen Resultate schon höchstwahrscheinlich geworden ist, daß die Formose *vorwiegend* aus einem Gemische aller möglichen Aldopentosen und -hexosen besteht, sollen auch im nächsten Herbste in großem Maßstabe Oxydationsversuche mit wäßrigen Lösungen von gereinigter Formose und Brom ausgeführt werden; die hierbei sich bildenden 1,2,3-Trioxabuttersäuren, 1,2,3,4-Tetraoxyvaleriansäuren, bzw. 1,2,3,4,5-Pentaoxycapronsäuren werden sich dann wohl mittels Alkaloiden usw. trennen lassen und eventuell dann auch nach E. Fischer durch Reduktion in die zugehörigen Zuckerarten umwandeln lassen.

Setzt man nun eine wäßrige Lösung von 110 g Rohformose zu einer warmen Lösung von 250 g Natriumhydroxyd in 413 g Wasser usw., wobei man genau so verfährt wie es oben unter l-Arabinose ausführlich beschrieben worden ist, so erhält man beim Ausziehen des Salzrückstandes mit Alkohol 105 g nichtflüchtige Saccharinsäuren. Zwei solche Portionen aus je 110 g Rohformose wurden nun zunächst acyliert und dabei im ganzen 88,95 g in Äther unlösliches Zuckerharz und Kochsalz erhalten. Die endlich aus den in Äther löslichen acylierten Saccharinen durch Hydrolyse zuerst mit Wasser und dann mit Bariumhydroxyd zurückgewonnenen Säuren wogen 124 g; sie wurden zunächst durch Ausziehen mit 6 Liter heißem Äther in 83,25 g lösliche und 39,48 g unlösliche Öle gespalten. Letztere gaben bei noch-

maliger Acylierung 15,23 g Zuckerharz und dann durch Hydrolyse usw. 27,4 g Saccharine zurück. Eine systematisch weiter ausgeführte Behandlung dieser beiden Fraktionen — Ausziehen aus der wäßrigen Lösung mit Äther, Digerieren der in der wäßrigen Lösung zurückgelassenen Saccharine mit heißem Äther usw. — gab endlich eine Zerlegung in 72,65 g C₃, C₄-Saccharinsäuren A; in 17,55 g sich in heißem Äther nur schwierig (5 g in einem halben Liter) lösende C₅-Metasaccharine und C₆-Isosaccharine B und in 15,55 g C₆-Metasaccharine C.

Die A-Fraktion lieferte bei der Überführung in die Brucin- bzw. Zinksalze usw. im ganzen 17,48 g reines, optisch inaktives, bei 128—130° schmelzendes 1,3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid und 36,37 g krystallisiertes Zinklactat, entsprechend 21,91 g freier dl-Milchsäure. Die B- und C-Fraktionen war optisch inaktiv; erstere gab bei der Behandlung mit Brucin usw. eine große Menge 1. von äußerst schwer in kochendem Alkohol löslichen, zwischen 200—210° schmelzenden Brucinsalzen, die wohl aus einem Gemische von dl-erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäurem und von dl-β-isosaccharinsäurem Brucin bestehen, und 2. von zwischen 170—180° schmelzenden, in heißem Alkohol leicht löslichen, in flachen Nadeln krystallisierenden Brucinsalzen, die offenbar vorwiegend dl-Threo-C₅-Metasaccharin enthalten.

Die vorläufige Untersuchung der Fraktion C zeigte, daß die Trennung der hierin vorhandenen dl-C₆-Metasaccharine jedenfalls mit ganz bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist.

Hervorzuheben ist schließlich noch, daß bei Versuchen mit Formose und Calciumhydroxyd nach Kiliani sich wohl noch weiter eine ganze Reihe von C₆-Saccharinen, d. h. α-methylierten 1,2,3,4-Tetraoxyvaleriansäuren bilden werden. Bis jetzt ist aber von den acht möglichen Raumisomeren nur eins bekannt, nämlich das α-d-Saccharin, d. h. das α-methylierte d-Arabonsäurelacton (s. o.). Hat man nun endlich aus Formose und

zweitens spalten einige davon sich auch spontan durch Methylen-Dissoziation in die Methylenenole von zwei Aldosen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, d. h. die 2,3- und die 3,4-Dienole, *nicht aber* die 1,2-Dienole der Hexosen zerfallen in je ein Methylenenolmolekül von Diose und einer Aldotetrose bzw. in zwei Methylenenole von Glycerinaldehyd.

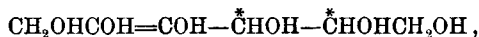
Die Pentosedienole dissoziieren andererseits in alle möglichen Methylenenole von ein bis vier Kohlenstoffatomen, während von den Tetrosedienolen *nur* das 2,3-Dienol spontan in zwei Methylenenolmoleküle der Diose zerfällt.

Umgekehrt müssen sich nun auch in der schwach alkalischen Lösung die verschiedenen vorhandenen Methylenenole fortwährend durch Polymerisation in die höheren Dienole umwandeln und in dieser Beziehung konnte bis jetzt folgendes festgestellt werden. Es tritt in einer alkalischen Lösung, in welcher zuerst nur Formaldehyd- und Diosemoleküle, bzw. deren Methylen- und Olefinenole vorhanden sind, durch Polymerisation¹⁾ *nur* das 2,3-Dienol der Tetrose, $\text{CH}_2\text{OHCOH}=\text{COHCH}_2\text{OH}$, auf, welches dann selbstverständlich weiter, zunächst in ein Gemisch aller möglichen Tetrosen, umgewandelt wird.

Die Methylenenole der Aldotetrosen können sich nun nicht weiter miteinander bzw. mit einem Glycerinaldehydmethylenenole zu 4,5- bzw. 3,4-Dienolen von Octosen bzw. Heptosen vereinigen, wohl aber vereinigen sie sich mit dem vorhandenen Oxymethylen bzw. Diosemethylenenol zu 1,2-Pentosedienolen,



bzw. 2,3-Hexosedienolen,



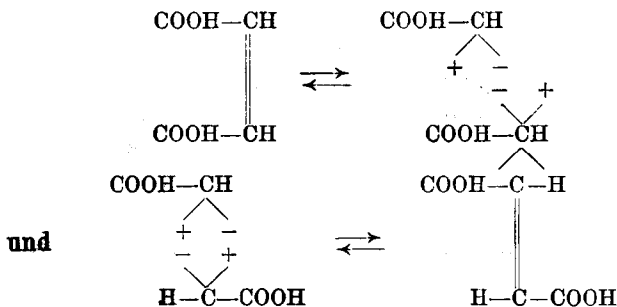
¹⁾ Da ich bei der in Rede stehenden Reaktion niemals eine Bildung von Inosit beobachtet habe, so läßt sich die früher von mir gemachte Annahme (diese Annalen 357, 253 [1907]) einer Polymerisation von 6 Mol. Oxymethylen nicht mehr aufrecht erhalten.

woraus dann endlich sich ein Gemisch aller möglichen Pentosen und Hexosen bilden wird. Hiernach können Glycerinaldehyd- und Dioxyacetonmoleküle in der in Rede stehenden Lösung erst nach der intermediären Bildung von Pentosen und Hexosen durch eine darauffolgende Spaltung der 2,3-Dienole bzw. der 3,4-Dienole usw. auftreten. Die Glycerinaldehydmethylenenole, einmal gebildet, werden sich dann wohl nicht nur miteinander zu 3,4-Hexosedienolen, sondern auch mit dem Methylenenol der Diose zu 2,3-Pentosedienolen vereinigen können. Ferner ist auch noch festgestellt worden, daß die 1,2-Dienole der Hexosen sich niemals in Aldopentose und Oxymethylen spalten, woraus ferner der Schluß zu ziehen ist, daß Oxymethylen und die acht verschiedenen Aldopentosemethylenenole sich niemals unter 1,2-Hexosedienolbildung vereinigen.

Hierdurch wird daher mit einem Schlage der ganze Mechanismus der Zuckerbildung aus Formaldehyd usw. im Laboratorium, sowie in der Natur experimentell festgestellt; es bilden sich *niemals* durch Vereinigung der verschiedenen Methylenenole Heptose-, Octose-, Nonose- usw. moleküle, sondern die Synthese erreicht ihre Grenze mit der Bildung der Hexosen. Es bleibt deshalb nur noch klarzulegen, weshalb in der Natur das zunächst durch Synthese gebildete optisch inaktive Gemisch aller denkbaren Tetrosen, Pentosen und Hexosen in eine Reihe von optisch aktiven Zuckerarten umgewandelt wird; hierüber lassen sich nun schon Vermutungen aussprechen, aber das Experiment muß schließlich den Entscheid geben. Endlich verdient hier noch besonders hervorgehoben zu werden, daß ich schon vor 13 Jahren zu dieser richtigen Auffassung der Zucker- bzw. Benzoinkondensation gelangt bin;¹⁾ ferner bin ich auch in der

¹⁾ Diese Annalen 298, 312 (1897); man vergleiche auch McLeod, Amer. chem. Journ. 37, 20—27 (1907), und Frl. Denis, ebenda 38, 361—369 (1907), wo ich die Benzoin- und namentlich auch noch die Aldolkondensation ausführlicher diskutiere.

Zwischenzeit zu der festen Überzeugung gekommen, daß die gegenseitige Umwandlung¹⁾ der Malein- und Fumarsäuren, der raumisomeren Oxime, u. a. dgl. m., zweifellos auf eine Methylendissoziation usw.



zurückzuführen ist. Der Prozentsatz vorhandener Methylendissoziation muß aber über eine ganz bestimmte Grenze steigen,²⁾ bevor ein Gleichgewichtsverhältnis eintreten kann.

B. Über die Unhaltbarkeit der Tautomeriehypothese.

Ich habe in den letzten 20 Jahren wiederholt meinen Standpunkt zu dieser jetzt ziemlich allgemein angenommenen Hypothese geäußert,³⁾ und namentlich, wie mir jetzt noch scheint, mit unwiderstehlicher Logik die Gründe zusammengestellt, weshalb anzunehmen ist, daß Malonsäureäther und die Nitroparaffine im Gegensatz zu Acetessigäther, die 1,3-Diketone u. a. dgl. m. im freien Zustande ganz anders als die Salze konstituiert sind.

In analoger Weise nehme ich jetzt noch an, daß Ketone und Aldehyde keine Olefinenolmoleküle im freien Zustande enthalten; es ist mir aber nun gerade in der letzten Zeit mit Frl. Denis⁴⁾ auf chemischem Wege in

¹⁾ Vgl. Stoermer, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4865 (1909).

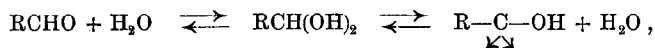
²⁾ Vgl. Anm. 1 S. 79.

³⁾ Diese Annalen 258, 261—318 (1890); 266, *speziell* 67—68 (1891); 270, 334 (1892); 276, 200 (1893); 277, 59 (1893); 280, 263 (1894); 287, *speziell* 269—273 (1895).

⁴⁾ Amer. chem. Journ. 38, 561—569; vgl. McLeod, ebenda 37, 20—27 (1907).

sehr scharfer Weise gelungen, den Nachweis zu bringen, daß solche Moleküle bei Gegenwart von Metallhydroxyden vorhanden sind. Da die Entstehung solcher Olefinenole, wie ich schon vor 13 Jahren betont habe, als eine *conditio sine qua non* bei allen Aldolkondensationen zu betrachten sind, so ist man gezwungen, die weitere Annahme zu machen, daß Aldehyde und Ketone auch bei Gegenwart von starken Säuren Olefinenolmoleküle enthalten müssen.

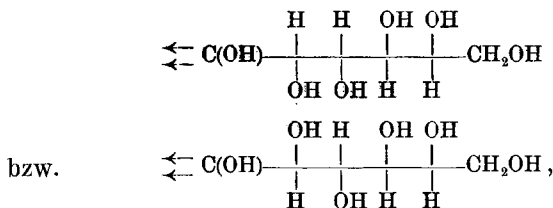
Endlich kann es auf Grund meiner früheren Versuche mit primären und sekundären Alkoholen, Alkylhaloiden usw. als festgestellt betrachtet werden, daß alle Aldehyde in wäßriger Lösung auch Alkyldenolenmoleküle,



enthalten;¹⁾ das Verhalten aller dieser Substanzen gegen Oxydationsmittel usw. wird auf diese Weise sofort verständlich.

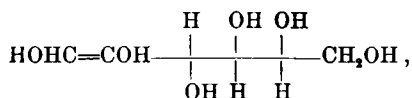
Die Richtigkeit der soeben dargelegten Schlüsse und die Unhaltbarkeit der Tautomeriehypothese lassen sich nun gleichzeitig in besonders scharfer Weise durch die folgenden Tatsachen feststellen.

Eine wäßrige Lösung von d-Mannose bzw. d-Glucose enthält wohl Methylenolenmoleküle,



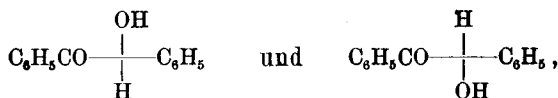
da diese Substanzen sich mittelst Broms in glatter Weise in d-Mannon- bzw. d-Gluconsäure überführen lassen. Wären aber auch noch gleichzeitig 1,2-Dienolmoleküle,

¹⁾ Diese *Annalen* 298, 274—300 (1897); 318, 2, 137—230 usw. (1901); vgl. *Journ. amer. chem. Soc.* 26, 1549—1577 (1901).



wenn auch nur spurenweise, in der Lösung vorhanden, so müßten d-Mannose, d-Glucose und auch noch d-Fructose, weil sie alle nur ein und dasselbe 1,2-Dienol geben können, sich fortwährend ineinander umwandeln — was nun tatsächlich nicht eintritt, denn jede Zuckerart behält in wäßriger Lösung für unbegrenzte Zeit ihre Individualität. Sobald man nun aber durch Zusatz von Spuren Alkalihydroxyds (bzw. auch durch Säuren, s. unten) solche 1,2-Dienolmoleküle in der Lösung hat, tritt bekanntlich, wie es zuerst durch die schönen Versuche von Lobry de Bruyn und van Ekenstein festgestellt wurde, sofort ein Gleichgewichtsverhältnis zwischen den drei in Rede stehenden Zuckerarten ein. Die Existenz dieser Zuckerarten als drei bestimmte Substanzen ist daher überhaupt nur bei der vollständigen Abwesenheit des 1,2-Dienols denkbar.

In ganz analoger Weise ist anzunehmen, daß die beiden neulich von Mc Kenzie und Wren¹⁾ entdeckten d- und l-Benzoinen,



keine Enolmoleküle, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}=\text{COHC}_6\text{H}_5$, enthalten können, denn es müßte hierdurch sofort in Lösungen eine spontane Autoracemisierung eintreten. Sobald man nun tatsächlich durch Zusatz von Alkali bzw. Chlorwasserstoff solche Enole in der Lösung einbringt, so findet in der Tat, wie es die Versuche von Wren festgestellt haben, eine automatische Umwandlung in dl-Benzoin statt.

Ferner, und dies scheint mir ein ganz besonders einwurfsfreier Beweis, läßt es sich zeigen, daß einige substituierte Aldosen bzw. Ketosen und die entsprechenden

¹⁾ Journ. chem. Soc. (London) 93, 309; 95, 1593—1602

Dienolein wäßriger Lösung eine ganz unabhängige Existenz, mit durchaus verschiedenen Eigenschaften, führen.

Die Dioxymaleinsäure von Fenton, $\begin{array}{c} \text{HOC}-\text{COOH} \\ \text{HOC}-\text{COOH} \end{array}$,

geht bei der Behandlung mit überschüssigem Chloracetyl glatt in das diacetylierte Dioxymaleinsäureanhydrid über;¹⁾ ferner verliert auch die freie Säure, nach längerem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, Wasser unter glatter

Bildung von Dioxymaleinsäureanhydrid, $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CO} \end{array} \rangle \text{O}$,

welches ohne Zersetzung aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden kann. Letztere Beobachtung ist von Hrn. Woodyatt unter meinen Augen gemacht worden; er hat ferner auch noch festgestellt, daß die neue, noch nicht analysierte Substanz, wie Remsen und Fahlbergs Saccharin, außerordentlich süß schmeckt.

Eine ganz besonders wichtige Eigenschaft der freien Dioxymaleinsäure ist nun die folgende: sie geht nach Fenton in wäßriger Suspension bei 60° in ganz glatter Weise, unter Verlust von 2 Mol. Kohlendioxyd, in Glykolylaldehyd über. Hierbei muß sich nun zweifellos das Dienol, $\text{COOH}-\text{C}(\text{OH})=\text{CHOH}$, als Zwischenprodukt bilden; dasselbe verliert deshalb mit der größten Leichtigkeit Kohlendioxyd unter primärer Bildung des Dienols, $\text{CHOH}=\text{CHOH}$, welches endlich in die Diose, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}:\text{O}$, übergeht.

Nun kennt man schon seit längerer Zeit eine optisch aktive d- oder l- α -carboxylierte Diose,



aus Nitrocellulose,²⁾ und Fenton hat dieselbe Substanz oder wohl die racemische Verbindung auch aus Dioxy-

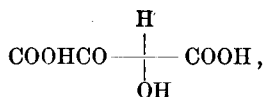
¹⁾ Journ. chem. Soc. (London) 69, 546.

²⁾ Will, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 400, 3831 (1891). Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chem. 44, 145.

maleinsäure, sowie auch aus d-Weinsäure und d-l-Glycerinsäure durch Oxydation erhalten.¹⁾

Diese Substanz geht nun beim Erwärmen in wäßriger Lösung unter keiner Bedingung durch Kohlensäureabspaltung in die Diose über — was mir schon jahrelang als sehr rätselhaft vorkam.

Diese Tatsache findet nun in der Annahme, daß das Enol, $\text{CHOH}=\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, und die entsprechenden Allosen, d- und l- $\text{O:CH}-\overset{*}{\text{CHOH}}-\text{COOH}$, in wäßriger Lösung drei vollständig verschiedene Substanzen darstellen, welche unmöglich in einem tautomeren Verhältnis zueinander stehen können, eine höchst einfache, sowie einzig mögliche Erklärung. Ich habe daher Hrn. Anderson gerade in der letzten Zeit veranlaßt, die d-Weinsäure nach meinen Angaben²⁾ bei Gegenwart von Spuren Eisensalzes mittelst eines Moleküls Wasserstoffhyperoxyds zu oxydieren; es ist jetzt schon klar, daß der nachherige Zusatz von konz. Schwefelsäure bei -10° einfach den Zweck hatte, die zunächst durch Oxydation gebildete d-Ketoweinsäure,

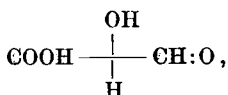


durch Enolisierung in die total verschiedene Dioxymaleinsäure, $\text{COOH}-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$, überzuführen.

Vermeidet man nun den Zusatz von Schwefelsäure, und läßt, nach vollendeter Oxydation, die Lösung einfach stehen, so scheidet sich niemals eine Spur der in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Dioxymaleinsäure ab, vielmehr zerfällt die d-Ketoweinsäure spontan bei 0° , unter Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd, in die optisch aktive d- α -carboxylierte Diose,

¹⁾ Journ. chem. Soc. (London) 77, 72 (1900); 81, 426 (1902); 87, 813 (1905).

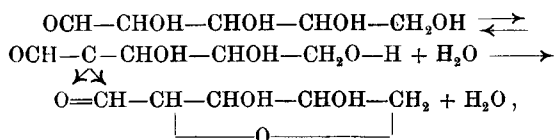
²⁾ Diese Annalen 357, 291 (1907).



über deren Eigenschaften und deren Beziehung zu d- und l-Glycerinsäure Hr. Anderson bald ausführlich berichten wird. Hier braucht nur noch einmal hervor- gehoben zu werden, daß die Substanz selbst nach längerem Kochen in wäßriger Lösung unverändert bleibt.

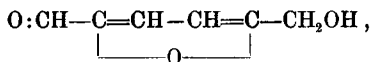
C. Über das Verhalten der Zuckerarten gegen Säuren.

Bekanntlich gehen alle Aldopentosen bei der Be- handlung mit verdünnten Säuren in Furfurol über — was wohl auf einer intermediären Umlagerung des primär gebildeten Methylenderivats,



in 2,3-Dioxytetrahydrofurfurol usw. zurückzuführen ist.

Es läßt sich nun aus Angaben in der Literatur fest- stellen, daß die längst bekannte Umwandlung der Aldo- hexosen in Lävulinsäure und Ameisensäure nebst Humin- säure, durch eine intermediäre Bildung von 4-Oxymethyl- furfurol,



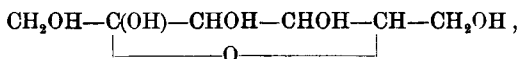
welches nur aus 2-Ketohexosen entstehen kann, erklärt werden muß; alle Farbenreaktionen der Hexosen mit Phenolen bei Gegenwart von konz. Säuren beruhen des- halb auch auf der Entstehung von Kondensationspro- dukten mit diesem Aldehyd.

Die ersten wichtigen Versuche in dieser Richtung sind diejenigen von Düll und von Kiermayer¹⁾: sie haben diese Substanz zuerst bei der Einwirkung von 0,3 prozentiger Oxalsäure unter Druck auf Lävulose er-

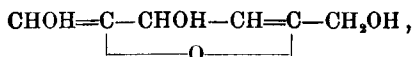
¹⁾ Chemiker-Ztg. 19, 166, 216, 1003.

halten, aber unglücklicherweise als *2-Oxy-4-methylfurfurol* aufgefaßt. Ferner haben die genannten Forscher auch noch mit aller Schärfe festgestellt, daß Oxymethylfurfurol bei der weiteren Behandlung mit Säuren in glatter Weise in molekulare Mengen Lävulinsäure und Ameisensäure zerfällt.

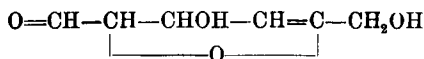
Der Nachweis nun, daß in Wirklichkeit *4-Oxymethylfurfurol* vorliegt, ist nun gerade in der letzten Zeit von Blanksma und van Ekenstein¹⁾ geliefert worden. Sie haben ferner noch festgestellt, daß auch d-Mannose, d-Glucose, d-Galaktose und Chitose beim Erhitzen auf 130° in Einschmelzröhren mit 0,3 prozentiger Oxalsäure in 4-Oxymethylfurfurol übergehen, was offenbar nur durch eine 1,2-Enolisierung und darauffolgende Umwandlung der Aldo hexosen in 2-Keto hexosen zurückzuführen ist. Die 2-Keto hexosen gehen dann, in der Lactonform,



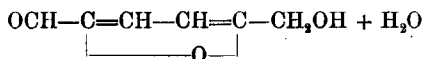
unter Abspaltung von Wasser, in zwei Phasen²⁾, zunächst in



dann in



und endlich in



über.

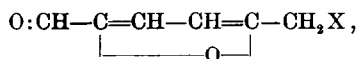
Nun hat ferner noch Fenton ganz unabhängig vor Jahren gezeigt³⁾, daß die Lävulose in absolut ätherischer

¹⁾ Chem. Weekbl. 6, 1047—1053; 7, 387—390. Ich habe nur die Referate im Chem. Zentralbl. 1909, I, 1509 und 1910, I, 539, 1961 gelesen; man vgl. namentlich auch noch Fenton, Journ. chem. Soc. (London) 95, 1339 (1900).

²⁾ S. Ann. 1 S. 80.

³⁾ Journ. chem. Soc. (London) 79, 36, 807 (1901); 95, 1334 (1909).

Suspension bei der Behandlung mit trockenem Chlor- bzw. Bromwasserstoff in sehr guter Ausbeute in das entsprechende 4-Chlor- bzw. 4-Brommethylfurfurol,



übergeht; dieselbe Reaktion tritt auch, wie Fenton neulich fand, mit allen Aldoheosen, wenn auch bedeutend langsamer, in der Kälte ein.

Hiernach ist es ohne weiteres klar, daß die Zuckerarten in ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalihydroxyden, mit Ausnahme der gemeinsamen Harzbildung, ein durchaus verschiedenes Verhalten zeigen.

Bei dieser drei Jahre langen und außerordentlich mühevollen Arbeit bin ich nun, in den ersten zwei Jahren von Hrn. Dr. A. F. McLeod, und in dem letzten Jahre von Hrn. Dr. Ernest Anderson mit der größten Geschicklichkeit und in ganz besonders hingebender Weise unterstützt worden; ich möchte deshalb auch hier noch den genannten Herren hierfür meinen wärmsten Dank aussprechen.

(Geschlossen den 27. September 1910.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Über die Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Glutaconsäureester;

von *Ferdinand Henrich*

unter Mitwirkung von *W. Reichenburg, G. Nachtigall,
W. Thomas und C. Baum.*¹⁾

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

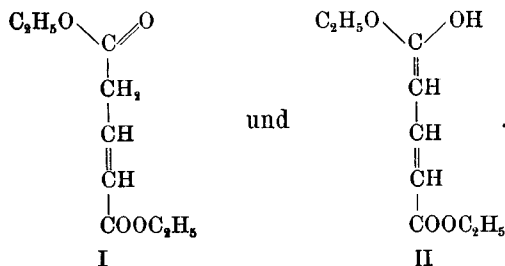
(Eingelaufen am 9. August 1910).

Die Einwirkungsprodukte von Diazobenzolsalzen auf Glutaconsäureester wurden schon vor längerer Zeit von mir entdeckt²⁾ und sind seitdem in Gemeinschaft mit meinen oben genannten Schülern studiert worden. Wenn es so lange dauerte, bis abschließende Resultate veröffentlicht werden konnten, so lag das an äußeren Umständen und daran, daß bedeutende experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren. Wie so häufig, wollte es auch hier der Zufall, daß der erste bekannt gewordene Körper zu den zersetzlichsten der ganzen Gruppe gehörte, der durch bloßes Umkrystallisieren bereits ganz oder teilweise verändert wird. Auch jetzt gelingt die Darstellung mehrerer dieser Körper nur dann, wenn man sich ganz genau an die gegebenen Vorschriften hält.

Glutaconsäureester hat, wie ich seinerzeit zeigte, ein reaktionsfähiges Methylen. Er vermag, wie alle derartigen Körper, im Sinne zweier Formeln zu reagieren:

¹⁾ Siehe deren Dissertationen. Im experimentellen Teil bedeuten die Buchstaben R., N., Th. und B. hinter den einzelnen Körpern obige Namen.

²⁾ Monatsh. f. Chem. **20**, 539 (1899).



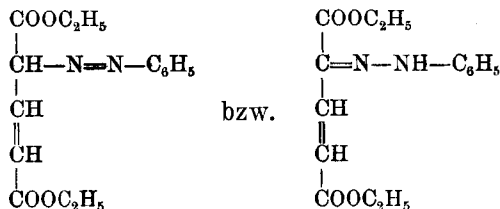
Derivate der Formel I sind z. B. die *farblosen* Methylierungsprodukte des Esters. Von der Formel II muß man das Natriumsalz ableiten, das sich aus dem farblosen Ester beim Zusatz von etwas Natrium unter Wasserstoffentwicklung als *gelbes* Pulver abscheidet. Seine Analyse zeigte, daß — wie zu erwarten — ein Mononatriumsalz vorliegt.

Die Molekularrefraktion des Glutaconsäureäthylesters fand ich zu 47,27. Berechnet man mit Hilfe der Atomrefraktionen und Inkremente die Molekularrefraktionen obiger Formeln, so erhält man für Formel I den Wert 46,870, für Formel II 47,811. Der gefundene Wert liegt zwischen den beiden berechneten und darum kann man den Glutaconsäureester als ein Gemisch von beiden desmotropen Formen ansehen.

Welche Formel tritt beim Ersatz der Methylenwasserstoffatome in Funktion? Bisher wurde dieser Ersatz in der Regel so interpretiert, daß ein Wasserstoffatom der Methylengruppe in Formel I *direkt* z. B. durch Methyl substituiert wird.¹⁾ Man kann aber auch die Formel II als die primär reaktionsfähige betrachten. Dann hätte man sich — in Analogie mit ähnlichen Reaktionen — den Eintritt der substituierenden Gruppe X, gewissermaßen auf Umwegen, etwa folgendermaßen vorzustellen:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4925 (1907).

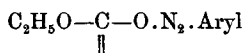
Als wir unter den verschiedensten Bedingungen 1 Mol. Diazobenzol auf Glutaconester einwirken ließen, erhielten wir u. a. einen hellgelben Körper, der äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit den Diazoverbindungen zu haben schien, die Dimroth u. a. beschreiben. Bald zeigte es sich aber, daß unser Körper keine Reaktion der Diazoverbindungen zeigt. Auch nach längerem Kochen mit Alkohol krystallisiert er unverändert wieder aus, er kuppelt nicht mit R-Salz, ja er läßt sich unzersetzt destillieren. Alle Eigenschaften des Körpers stimmen vielmehr auf die Formeln:



Früher wurde dieser Körper in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzol auf 1 Mol. Glutaconester erhalten. Jetzt haben wir die Bedingungen gefunden, unter denen er sich leicht und in guter Ausbeute erhalten läßt.

Analoge Körper wurden nach ähnlichen Vorschriften aus substituierten Diazobenzolen hergestellt.

Alle Versuche, Diazokörper des Glutaconsäureesters vom Typus:



zu erhalten, hatten bis jetzt keinen Erfolg. Dennoch habe ich Gründe für die Annahme, daß die Bildung der Azoverbindungen des Glutaconsäureesters über solche Diazozwischenprodukte geht und zwar wegen folgender Beobachtungen:

freundlicher Weise privatim auf seine Abhandlung [diese Annalen 338, 360 ff (1905)] aufmerksam, in der die hier naheliegende Analogie der offenen und geschlossenen Kohlenstoffketten bereits behandelt ist.

1. Am glattesten verläuft die Einwirkung von Diazobenzol auf Glutaconester in schwach essigsaurer Lösung. Darum wurde stets eine gut gekühlte alkoholisch-wäßrige Lösung von Glutaconester mit Natriumacetat mit einer wäßrigen Diazosalzlösung vermischt. Die Kuppelung findet dann *nicht auf einmal* und rasch statt, *sondern ganz allmählich* und langsam und vollendet sich erst im Laufe von $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Nicht wesentlich schneller geht die Reaktion bei Zimmertemperatur vor sich (wobei aber keine reinen Produkte entstehen).

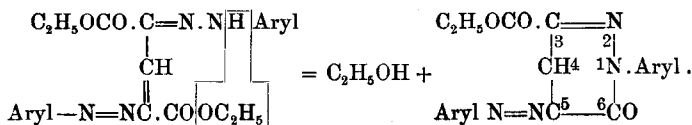
2. Betrachtet man die mit Natriumacetat versetzte alkoholisch-wäßrige Glutaconesterlösung vor dem Zusammengeben, so bemerkt man, daß sie *schwach gelb* gefärbt ist. Der farblose Glutaconsäureester löst sich völlig farblos in reinem und verdünntem Alkohol. Auf Zusatz von konzentrierter wäßriger Natriumacetatlösung¹⁾ *entsteht stets eine schwache Gelbfärbung*. Diese Gelbfärbung kann wohl nur daher rühren, daß geringe Mengen des oben erwähnten Natriumglutaconesters in der Lösung vorhanden sind, denn dieser ist in Substanz gelb und bildet gelbe wäßrige Lösungen. Mit diesen geringen Mengen Natriumglutaconsäureester reagiert das Diazobenzolsalz wohl zuerst. In dem Maße, wie das Natriumsalz verschwindet, bildet sich neues aus dem vorhandenen Glutaconester und reagiert dann wieder mit Diazobenzolsalz. So erklärt sich meines Erachtens am besten die *allmähliche* Bildung der Einwirkungsprodukte von Diazobenzol auf Glutaconsäureester und man kann sie durch folgendes Schema (S. 126) darstellen:

Die Produkte nach Formel I konnten bisher in Substanz nicht gefaßt werden. Man muß annehmen, daß sie sich unter den bisherigen Reaktionsbedingungen sofort mit unmeßbarer Geschwindigkeit umlagern. Die Verbindungen nach den Formeln IIa und IIb stehen im Ver-

¹⁾ Das Natriumacetat wurde bei den entscheidenden Versuchen mehrmals umkristallisiert und dann erst verwendet.

Körper aus diesen Gründen die Konstitution nach Formel III, und mit dieser Formel stimmen denn auch Eigenschaften und Reaktionen dieser Körper gut überein.

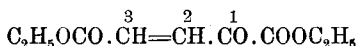
Fast alle diese Verbindungen spalten mehr oder weniger leicht 1 Mol. Alkohol ab und die entstehenden Produkte dürften sich nach folgender Formulierung bilden:



Sie sind also *Pyridazonderivate*. Analysen, Äthoxylbestimmung und sonstige Eigenschaften stimmen auf diese Konstitution.

In dieser Abhandlung beschreibe ich nun Bildung und Eigenschaften der Körper, welche durch Einwirkung von 1 und 2 Mol. Diazosalz auf 1 Mol. Glutaconsäureester entstehen, sowie die Pyridazonderivate aus den letzteren.

Die Nomenklatur gestaltet sich am einfachsten, wenn man die Reaktionsprodukte von 1 und 2 Mol. Diazosalz auf Glutaconester von dem (noch unbekannten) Keton-säureester:



ableitet. Früher haben wir diesen Ester bereits *Glutaconon-säureester* genannt.

Die Körper aus 1 Mol. Diazosalz und 1 Mol. Glutaconsäureester sind dann *Glutacononsäureesterarylhydrazone* bzw. *Arylazoglutaconsäureester*.

Die Reaktionsprodukte aus 2 Mol. Diazosalz auf 1 Mol. Glutaconsäureester wären als *3-Arylazoglutacononsäureesterarylhydrazone* zu bezeichnen.

Die Alkoholabspaltungsprodukte aus den letzteren Körpern lassen sich leicht als 1,3,5-Derivate des Pyridazons benennen (s. obige Formel).

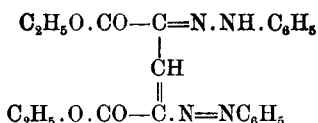
Der Benzolazoglutaconsäureester und seine im Benzol-

kern substituierten Derivate sind alle intensiv hellgelb gefärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie rotorange Lösungen. Setzt man einige Tropfen Bichromatlösung zu, so wird die Flüssigkeit grüngelb.

Löst man die getrockneten Substanzen in absolutem Äther und setzt metallisches Natrium zu, so entwickelt sich Wasserstoff. Allmählich überzieht sich das Natrium mit orangefarbigem Krusten, die sich beim Schütteln ablösen. Als sie nach dem Abfiltrieren mit Wasser übergossen wurden, blieben sie anfangs unverändert, allmählich zersetzten sie sich aber mit Wasser und das gelbe Ausgangsmaterial bildete sich wieder. Das Wasser reagierte dann alkalisch. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sich dieses Natriumsalz sofort.

Die Produkte der Einwirkung von 2 Mol. Diazosalz auf 1 Mol. Glutaconester in essigsaurer Lösung sind durchweg intensiv rot gefärbt, freilich mit verschiedener Nuance.

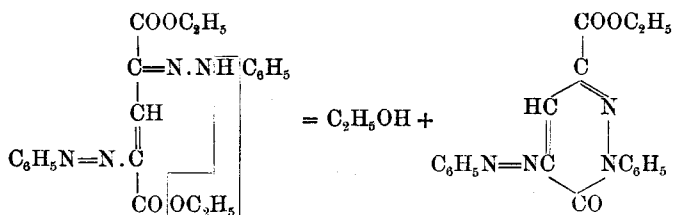
Der Benzolkörper:



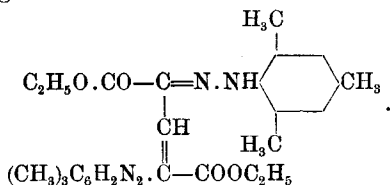
besitzt ein sattes Hochrot, das bei den Krystallen durch den prachtvollen Reflex noch glänzender wird. Je mehr Methylgruppen in die Benzolkerne eintreten, desto tiefer wird die Farbe, die auch bei o-ständiger Äthoxylgruppe tiefrot ist. Durch den Eintritt von Halogenen in den Benzolkern wird die Farbe aber etwas heller rot. Alle diese Verbindungen lassen sich in prachtvollen Krystallen erhalten, die einen starken Glanz besitzen. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien sind diese Verbindungen in der Kälte indifferent, beim Erwärmen werden sie langsam zersetzt. Mit konz. Schwefelsäure entstehen schöne blaugrüne und grüne Lösungen.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen diese Körper beim Erhitzen mit Alkohol. Der Benzolkörper spaltet

hierbei sehr leicht Alkohol ab und geht in eine Substanz über, deren Bildung man bis jetzt am besten folgendermaßen erklärt:

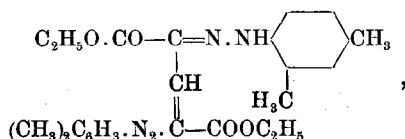


Diese Abspaltung von Alkohol geht nun bei den verschiedenen der dargestellten Verbindungen verschieden leicht vor sich. Das *Benzolderivat* braucht man nur durch gelindes Erwärmen in Alkohol zu lösen, dann krystallisiert beim Erkalten das Alkoholabspaltungsprodukt bereits aus. Das *Mesitylenderivat* läßt sich dagegen aus Alkohol ohne Veränderung umkrystallisieren und spaltet selbst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keinen Alkohol ab. Das legte den Gedanken nahe, daß sterische Hinderungen bei der Alkoholabspaltung wirksam sein können, d. h. daß das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Substituenten in o-Stellung gleichsam vor der Abspaltung geschützt wird:



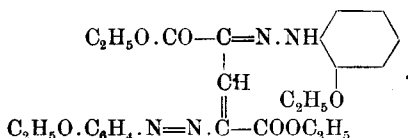
Darum wurden mit Hilfe von o- und p-Toluidin Körper dargestellt, die in o- und p-Stellung zur Imidgruppe Methylgruppen enthalten. Als beide Körper auf ihre Fähigkeit hin geprüft wurden, Alkohol abzuspalten, zeigte sich ein wesentlicher Unterschied. Der in o-Stellung substituierte Körper spaltet *wesentlich schwerer* Alkohol ab, als der in p-Stellung substituierte. Als je 0,05 g der Verbindungen mit 2 ccm Alkohol 1—2 Minuten gekocht wurden, schied sich nach dem Einengen der o-Körper

unverändert wieder aus, der p-Körper aber war in sein Alkoholabspaltungsprodukt übergegangen. So leicht wie der nichtsubstituierte Benzolkörper geht aber auch der p-Toluidinkörper nicht mehr in den um 1 Mol. Alkohol ärmeren Körper über. Die Methylgruppe verzögert also schon an sich die Alkoholabspaltung, aber sie verzögert sie viel stärker in o- als in p-Stellung. So zeigte es sich denn beim *Xylidinkörper*:



daß durch Kochen mit Alkohol eine vollständige Überführung in das alkoholärmere Produkt überhaupt nicht mehr zu erreichen war. Man muß hier mit Essigsäureanhydrid kochen, um seinen Zweck zu erreichen. Daß der Mesidinkörper auch durch dieses energisch wirkende Mittel nicht verändert wird, habe ich bereits mitgeteilt.

Aber wie der Mesidinkörper verhält sich auch die Verbindung, welche aus o-Phenetidin erhalten wird:



Auch sie konnte durch Kochen mit Essigsäureanhydrid keines Moleküls Alkohol beraubt werden, während der o-Toluidinkörper beim längeren Kochen seiner alkoholischen Lösung den alkoholärmeren Körper liefert.

Da nun die Äthoxylgruppe für positiver gilt wie die Methylgruppe, so war es möglich, daß auch der spezifische Charakter der substituierenden Gruppe eine Rolle spielt. Daher untersuchte ich die Halogensubstitutionsprodukte auf ihre Fähigkeit, Alkohol abzuspalten.

In der Tat gehen die p-Cl-, p-Br-, m-Br-Substitutionsprodukte beim ganz kurzen Erhitzen bereits in die alkoholärmeren Körper über und auch das o-Bromsub-

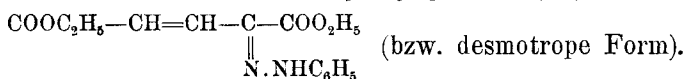
stitutionsprodukt liefert beim Kochen mit Alkohol den neuen Körper. Aber bei ihm geht doch die Alkoholabspaltung wesentlich langsamer vor sich, als bei seinen Stellungsisomeren.

Für den Übergang der substituierten Benzolazoglutaconsäureesterhydrazone in die um 1 Mol. Alkohol ärmeren Pyridazonderivate gilt somit folgende Regel: *Die relative Leichtigkeit der Alkoholabspaltung hängt einerseits von der Natur und andererseits von der Stellung der Substituenten im Benzolkern ab. Je negativer der Substituent, desto leichter erfolgt die Abspaltung, vorausgesetzt, daß diese Substituenten nicht in o-Stellung stehen. o-Substituenten wirken sterisch hindernd auf die Alkoholabspaltung ein.*

Die so erhaltenen Pyridazonderivate sind durchweg braun bis braungelb gefärbt. Die Nuance ist beim Xylidinkörper am dunkelsten, bei den Halogensubstitutionsprodukten am hellsten, soweit sie Halogen nicht in o-Stellung enthalten. Auch diese Körper werden von kalten verdünnten Säuren und von wäßrigen Ätzalkalien nicht angegriffen. Konz. Schwefelsäure löst sie mit rotgelber Farbe, beim Verdünnen trübt sich die schwefelsaure Lösung wieder. Beim Behandeln mit salzsaurer Zinnchlorürlösung geben die Alkoholabspaltungsprodukte (Pyridazonkörper) schwachgelb gefärbte Reduktionsprodukte, deren Natur noch nicht völlig aufgeklärt ist. Über sie wird später berichtet werden.

1 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:

Glutaconsäureesterphenylhydrazon (B.),



0,9 g Glutaconsäureester werden in 50 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 5 g Wasser versetzt.

0,4 g Anilin werden in 30 ccm Wasser mit 3 g konz. Salzsäure und 0,7 g Natriumnitrit bei 0° diazotiert. Beide Lösungen werden in einer Kältemischung gut gekühlt

und Lösung I in Lösung II auf einmal eingetragen, die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb; nach öfterem Umschütteln und längerem Stehen geht die gelbe Farbe in orange über. Bald zeigt sich eine Trübung. Nach zweistündigem Stehen fügt man noch 10 ccm Alkohol hinzu, nimmt die Reaktionsmasse aus der Kältemischung heraus und läßt sie bei Zimmertemperatur stehen. Es scheiden sich reichlich orangegelbe Flocken aus, die auf der Nutsche gesammelt und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet werden. Die fein gepulverte Masse wird aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Erkalten scheiden sich hellgelbe, lange, glänzende Krystalle vom Schmelzp. 67—68° ab.

0,1111 g gaben 0,2531 CO₂ und 0,0627 H₂O.

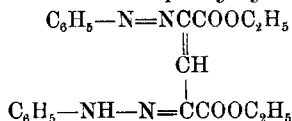
0,1094 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 16° und 737 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₄	Gef.
C	62,06	62,13
H	6,25	6,32
N	9,66	9,87

Der Körper löst sich in Äther und Chloroform momentan, in Alkohol, Ligroin und Benzol in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme leicht, in Eisessig schon in der Kälte leicht. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe.

2 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:

3-Benzolazoglutaconsäureesterphenylhydrazon (R., N., Th.),



Dieser Körper war lange Zeit schwierig herzustellen. Man erhält ihn auf folgende Weise in guter Ausbeute und in vollkommen reinem Zustand. Man löst 19 g Glutaconsäureester in 1500 ccm Alkohol versetzt mit einer Lösung von 100 g Natriumacetat in 100 g Wasser und gießt diese, in Kältemischung gekühlte Flüssigkeit zu einer eiskalten Diazobenzollösung aus 19 g Anilin, 450 g Wasser, 60 g konz. Salzsäure und 14,4 g Natriumnitrit.

Man schüttelt gut um, und läßt die sofort gelb gewordene Mischung einige Zeit in Kältemischung stehen. Nach kurzer Zeit geht die gelbe Farbe über orange in rot über, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet bald rote Flocken ab. Nun läßt man das Gefäß noch längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen. Die Flocken setzen sich ab und werden nach Beginn des Versuches abgesaugt. Man wäscht mit einer kalten Mischung von 50 g Wasser und 150 g Alkohol, streicht dann auf einen Tonteller und trocknet im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure vollkommen.¹⁾ Zum Umkrystallisieren benutzt man am besten eine siedende Mischung von 20 g Benzol und 80 g Ligroin, in die man vorsichtig je 5 g sehr fein gepulvertes, ganz trocknes Rohmaterial einträgt. Nach gutem Umschütteln wird diese Lösung entweder sofort oder nach ganz kurzem Erhitzen abfiltriert. Es scheiden sich dann prachtvoll glänzende, rote rhombisch spheenoide Krystalle ab. Der reine Körper schmilzt bei 117° unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung. Die Substanz ist selbst in der Kälte außerordentlich leicht löslich in Benzol, schwieriger in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, noch schwieriger in Ligroin. Von Essigsäure, Alkohol und Pyridin wird er chemisch verändert. Gegen verdünnte Säuren und Basen ist die Verbindung völlig indifferent. In Berührung mit konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure färben sich die Krystalle tiefblau und lösen sich, indem die Farbe durch dunkelgrün in rotbraun übergeht. Die Verbindung gibt die Bülowsche Reaktion, was ein Beweis dafür ist, daß sie ein Imidwasserstoffatom besitzt.

Hr. R. Schröder war so liebenswürdig, im Erlanger mineralogisch-geologischen Institut des Hrn. Prof. Dr. Lenk die Krystalle zu messen und zu zeichnen.

¹⁾ Die Kuppelung von Diazobenzol und Glutaconsäureester findet auch in Pyridinlösung statt. Vgl. die Dissertation von W. Thomas S. 84.

Analysen:

0,1866 g	gaben	0,4384 CO ₂	und	0,1012 H ₂ O.
0,1650 g	„	0,3870 CO ₂	„	0,0866 H ₂ O.
0,1156 g	„	15 ccm Stickgas	bei 21° und 739 mm Druck.	
0,1072 g	„	14 ccm „	„ 21° „ 741 mm „	
	Ber. für	C ₂₁ H ₂₂ O ₄ N ₄	Gef.	
C		63,96	64,07	63,97
H		5,58	6,06	5,87
N		14,21	14,40	14,50

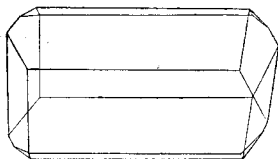


Fig. 1.

rhombisch-sphenoidisch $a : b : c = 0,4423 : 1 : 0,6561$.

Äthoxylbestimmungen:

0,2568 g	lieferten	0,2868 AgJ.		
0,2859 g	„	0,3221 AgJ.		
	Ber. für	C ₂₁ H ₂₂ O ₄ N ₄	Gef.	
OC ₂ H ₅		22,8	21,41	21,6

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in Benzol.

a) Angewandt: 23,98 g Benzol; $k = 26,1$ (M, ber. 394.)

Substanz- menge	Prozentgehalt der Lösung	Erhöhung	Mol.-Gew.
0,1610 g	0,67 Proz.	0,037°	474
0,3610 g	1,50 „	0,103°	381
0,5751 g	2,39 „	0,153°	409
0,7918 g	3,30 „	0,210°	410

Man sieht aus den Resultaten und der unregelmäßigen Form der Kurve, daß hier ein abnormes Verhalten der Substanz in Benzollösung vorliegt. Obwohl sie gegen Benzol noch am beständigsten ist und sich aus Benzol-Ligroin krystallisieren läßt, wird sie doch beim Kochen damit etwas zersetzt. Hr. Thomas führte deshalb eine *Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrier-methode* aus.

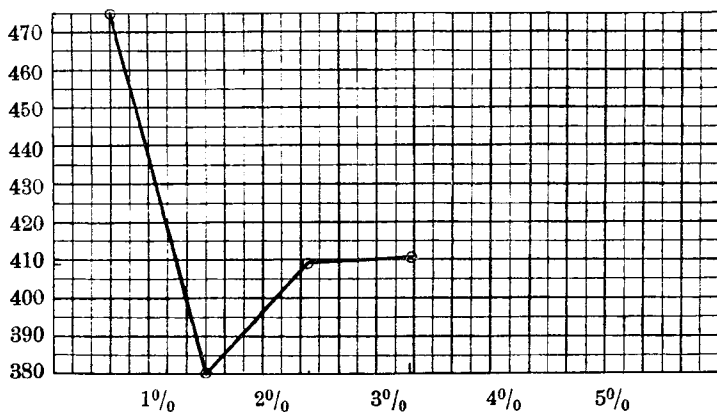


Fig. 2.

b) Angewandt: 21,92 g Benzol; $k = 50$. (M, ber. 394.)

Substanz- menge	Prozentgehalt der Lösung	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0,1172 g	0,53 Proz.	0,076°	351
0,3248 g	1,48 „	0,193°	384
0,5316 g	2,42 „	0,308°	394
0,7478 g	3,41 „	0,434°	393
0,9706 g	4,42 „	0,562°	394
1,1871 g	5,41 „	0,686°	395

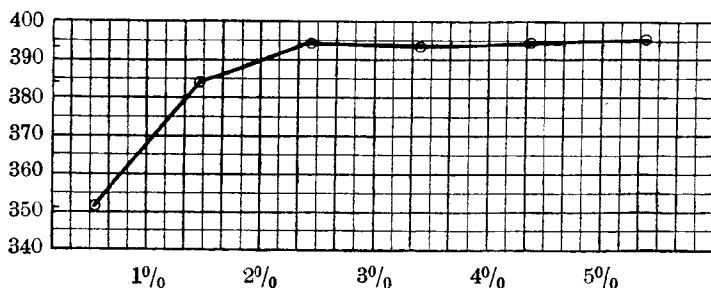
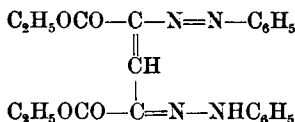


Fig. 3.

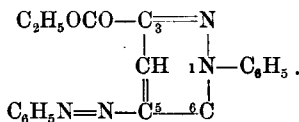
Nunmehr ergab die Kurve einen normalen Verlauf. Das berechnete Molekulargewicht beträgt 394 und man sieht, daß sich der obere Zweig der Kurve fast mit diesem Werte deckt.

Der Körper ist somit 3-Phenylazoglutaconsäureesterphenylhydrazon:



Verhalten des 3-Phenylazoglutaconsäureesterphenylhydrazons gegen Alkohol (R., N., Th.).

1-Phenyl-5-benzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester,



5—10 g des fein gepulverten roten Esters wurden mit 100 g absolutem Alkohol übergossen und unter öfterem Umschwenken durch Erhitzen in Lösung gebracht. Mit zunehmender Temperatur löst sich der Körper auf und beim Erkalten erstarrt, die so erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit zu einem braungelben Krystallkuchen. Nach dem Absaugen wurden bis zum konstanten Schmelzpt. 161° umkrystallisiert.

0,2480 g lieferten 0,5956 CO₂ und 0,1050 H₂O.¹⁾

0,1796 g „ 26,6 ccm Stickgas bei 25° und 739 mm Druck.

0,3006 g gaben bei der Äthoxylbestimmung 0,1952 g AgJ.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₆ O ₃ N ₄	Gef.
C	65,5	65,50
H	4,6	4,73
N	16,1	16,12
OC ₂ H ₅	12,9	12,45

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzol.

c) Angewandt: 23,26 g Benzol; k = 26,1. (M, ber. 348.)

Substanz- menge	Prozentgehalt der Lösung	Erhöhung	Mol.-Gew.
0,1791 g	0,77 Proz.	0,064°	316
0,3870 g	1,67 „	0,126°	347
0,5689 g	2,46 „	0,182°	353
0,7621 g	3,30 „	0,245°	351

¹⁾ Weitere Analysen siehe in der Dissertation von W. Thomas. Erlangen 1908.

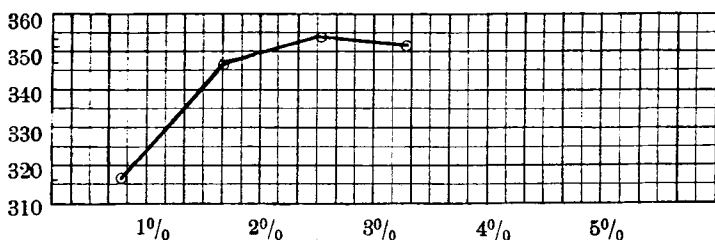
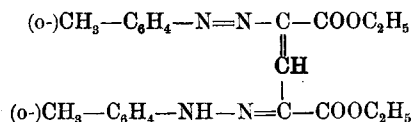


Fig. 4.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß durch bloßes Kochen mit Alkohol aus dem 3-Phenylazoglutaconsäureesterphenylhydrazon, 1 Mol. Alkohol abgespalten wurde. Diese Abspaltung gelingt auch durch Aufkochen der Substanz mit Methylalkohol, Eisessig, Pyridin u. a. In diesen Lösungsmitteln wurde dann der abgespaltene Äthylalkohol der Sicherheit halber auch noch nachgewiesen (s. Dissertation von W. Thomas, S. 47).

Der so entstandene Pyridazoncarbonsäureester bildet braungelbe Nadeln vom Schmelzp. 161°. Er ist in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig bereits in der Kälte leicht löslich. Kalter Alkohol löst sehr wenig, heißer mehr auf und scheidet den Körper beim Erkalten kristallisiert ab. Ligroin und Äther lösen den Körper auch beim Kochen nur in geringer Menge auf. Mit konz. Schwefelsäure geht der Ester mit rotbrauner Farbe in Lösung. Auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung findet keine Farbenreaktion statt.

2 Mol. *o*-Toluyldiazoniumchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester: 3-*o*-Tolulazoglutaconsäureester-*o*-toluyldiazon (Th.),



Man versetzt 7,6 g Glutaconsäureester in 600 ccm Alkohol mit einer Lösung von 60 g Natriumacetat in 60 g Wasser, und diazotiert 8,8 g *o*-Toluidin in 180 g

Wasser mit 24 g konz. Salzsäure und 5,8 g Natriumnitrit.

Weiter wurde genau so verfahren wie beim Diazobenzolchlorid. Die bei der Vereinigung sich abscheidenden Flocken sind jedoch dunkler gefärbt. 6 g des Rohmaterials wurden aus 20 g Benzol + 80 g Ligroin umkrystallisiert. Die dunkelroten, stark glänzenden Kristalle schmolzen bei 134° , nachdem bei 130° schon Sinterung eingetreten war.

0,1029 g gaben 12,2 ccm Stickgas bei 18° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{26}O_4N_4$	Gef.
N	13,27	13,38

In Benzol ist es in der Kälte momentan, in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff etwas schwieriger in Ligroin noch schwieriger löslich. Durch Essigsäure Alkohol und Eisessig wird der Körper beim Erhitzen chemisch verändert, aber schwieriger wie der analoge Benzolkörper. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper im Anfang mit grüner Farbe, die bald in orange übergeht.

Abspaltung von Alkohol aus dem 3-o-Toluolazoglutacononsäureester-o-toluyldiazon: 1-o-Toluyldiazon-5-o-toluolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester (Th.). Das Hydrazon wurde eine Viertelstunde mit der 20fachen Menge absolutem Alkohol unter Rückfluß erhitzt, dann wurde 1 Tl. des Alkohols abdestilliert und die Lösung stehen gelassen. Es schieden sich dunkelbraune Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren einen konstant bleibenden Schmelzpunkt von 152° zeigten (Sinterung bei 150°). Eine Stickstoffbestimmung gab ein auf den erwarteten Körper stimmendes Resultat:

0,1056 g gaben 14,0 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{20}O_5N_4$	Gef.
N	14,89	14,92

Dieser Körper ist dunkler gefärbt und leichter löslich wie das entsprechende Benzolderivat. Konz. Schwefel-

0,6 g as-m-Xylidin werden einerseits in 25 ccm Wasser gelöst und mit 3 g konz. Salzsäure und 0,7 g Natriumnitrit bei 0° diazotiert.

0,9 g Glutaconsäureester werden andererseits in 40 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 7 ccm Wasser versetzt.

Beide Lösungen wurden in einer Kältemischung gut gekühlt und Lösung II in Lösung I auf einmal eingetragen. Sofort erfolgt ein Farbumschlag in gelb. Weiterhin wurde das Reaktionsgemisch *genau so* behandelt, wie bei der Einwirkung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid. Der abfiltrierte Niederschlag, aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert, verwandelte sich in lange, hellgelbe, diamantglänzende Nadeln vom konstanten Schmelzp. 107°.

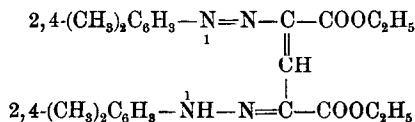
0,1585 g gaben 0,3615 CO₂ und 0,0960 H₂O.

0,1206 g „ 9,8 ccm Stickgas bei 16° und 726 mm Druck.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₂ O ₄ N ₂	Gef.
C	64,15	64,23
H	6,92	6,99
N	8,81	8,99

Diese Verbindung löst sich in Äther und Chloroform momentan auf, leicht auch in kaltem Eisessig. Alkohol, Benzol und Ligroin lösen in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme sehr leicht. Aus ihnen kann man den Körper umkrystallisieren. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Körper orange.

2 Mol. Diazo-as-m-xylylchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:
as-m-Xylylazoglutaconsäureester-m-xylylhydrazon (B.),



Man verwendet 1,9 g Glutaconsäureester in 150 ccm Alkohol gemischt mit 10 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser und kühlt in Kältemischung. Dazu kommt eine Diazolösung aus 2,45 g Xylidin, 45 ccm Wasser, 6 g

konz. Salzsäure und 1,45 g Natriumnitrit. Beim Zusammengeben beobachtet man die gleichen Erscheinungen wie bei der Reaktion mit 2 Mol. Diazobenzolchlorid. Die Aufarbeitung geschieht genau so wie früher angegeben und man erhält schließlich aus einer Mischung von 20 Tln. Benzol und 80 Tln. Ligroin prachtvoll glänzende, hochrote, schief abgeschnittene, kurze Prismen vom konstanten Schmelzp. 160—161°.

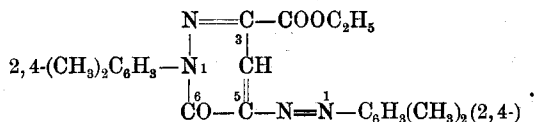
0,1237 g gaben 0,3023 CO₂ und 0,0751 H₂O.

0,0932 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.

	Ber. für C ₂₅ H ₃₀ O ₄ N ₄	Gef.
C	66,63	66,65
H	6,72	6,81
N	12,45	12,65

Die Verbindung ist in Benzol und Chloroform in der Kälte und Wärme sehr leicht, in Essigäther in der Kälte leicht, in der Wärme sehr leicht löslich. Von Alkohol und Eisessig wird es in der Kälte mäßig, in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen. Mit alkoholischem Kali wird die Verbindung beim Kochen verseift; nach Verdunsten des Alkohols und Zusatz von Wasser blieb eine klare gelbliche Lösung zurück. Beim Ansäuern fielen daraus gelbliche Flocken aus. Bei starkem Erhitzen mit Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid wird der Körper chemisch verändert. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit grünlicher Farbe, die in rotbraun übergeht. Gegen verdünnte Säuren und Basen ist der Körper indifferent.

1-m-Xylyl-5-m-xylylazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester (B.),



0,5 g des fein gepulverten, eben beschriebenen Hydrazons wurden unter Erhitzen über freier Flamme gelöst und mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich rotbraune Kry-

stalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert schöne, hochglänzende, braune Krystalle liefern. Sie zeigen bei 155° (Sinterung 150°) einen konstanten Schmelzpunkt. Rascher erhält man den Körper beim Kochen des Ausgangsmaterials mit Eisessig.

0,1060 g gaben 0,2643 CO₂ und 0,0541 H₂O.

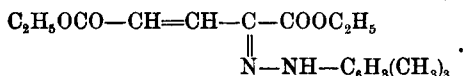
0,1160 g „ 14,1 ccm Stickgas bei 14° und 734 mm Druck.

	Ber. für C ₂₃ H ₂₄ O ₅ N ₄	Gef.
C	68,28	68,00
H	5,90	5,70
N	13,86	13,81

In Benzol, Chloroform und Eisessig löst sich der Körper schon in der Kälte leicht; in Ligroin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht auf. Beim Erkalten krystallisiert er leicht wieder daraus aus. Gegen verdünnte Säuren und Basen ist er indifferent. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe.

1 Mol. Diazomesidinchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:

Glutaconsäureestermesitylhydrazon (B.),



Angewandt einerseits 0,9 g Glutaconsäureester, 40 ccm Alkohol, 30 ccm Wasser, gemischt mit 5 g Natriumacetat in 7 ccm Wasser und gut gekühlt. Dazu andererseits eine Diazolösung aus 0,7 g Mesidin, 15 ccm Wasser, 2,5 g konz. Salzsäure und 0,65 g Natriumnitrit. Farbenercheinungen und Verarbeitung waren wie beim entsprechenden Benzolderivat. Das Kuppelungsprodukt krystallisierte aus heißem, verdünntem Alkohol in gelben, stark glänzenden Krystallen, die bei 79—80° konstant schmelzen.

0,1395 g gaben 0,3333 CO₂ und 0,0902 H₂O.

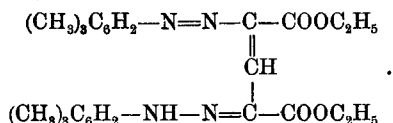
0,1246 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 16° und 744 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	Gef.
C	65,06	65,16
H	7,22	7,23
N	8,44	8,74

Der Körper löst sich momentan in Äther und Chloroform, in Eisessig ist er in der Kälte mäßig leicht, in der Wärme leicht, in Benzol und Ligroin in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe auf.

2 Mol. Diazomesitylchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:

3-Mesitylazoglutacononsäureestermesitylhydrazon (B.),



Eine mit Kältemischung gekühlte Lösung von 1 g Glutaconsäureester, 125 g Alkohol, 7 g Natriumacetat und 7 g Wasser wurde mit einer Diazolösung aus 3 g Mesidin, 15 ccm Wasser, 5 g konz. Salzsäure und 1,5 g Natriumnitrit versetzt. Die Farbenercheinungen waren ähnlich wie früher und auch sonst wurde wie bisher verfahren. Das tief orangefarbige Rohprodukt kann aus Ligroinlösung in tief rotgefärbten, diamantglänzenden Krystallen erhalten werden, die bei 143—150° konstant schmelzen.

0,1891 g gaben 0,4703 CO₂ und 0,1193 H₂O.

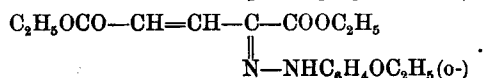
0,1205 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 16° und 725 mm Druck.

	Ber. für C ₂₇ H ₃₄ O ₄ N ₄	Gef.
C	67,78	67,83
H	7,11	7,06
N	11,72	11,81

Das Hydrazon ist in der Kälte momentan löslich in Benzol, Chloroform und Essigäther, in kaltem Ligroin löst es sich schwer, in heißem leicht und krystallisiert wieder daraus aus. Ähnlich ist das Verhalten gegen Alkohol und Eisessig. Hierbei spaltet sich beim längeren Kochen kein Alkohol ab.

1 Mol. Diazophenetidinchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:

Glutaconsäureester-o-phenetylhydrazon (B.),



0,65 g o-Phenetidin, 25 ccm Wasser, 3 g konz. Salzsäure und 0,65 g Natriumnitrit wurden in der üblichen Weise zusammengegeben und mit einer kalten Lösung von 0,9 g Glutaconsäureester, 40 ccm Alkohol und 5 g Natriumacetat in 7 ccm Wasser versetzt. Die Umsetzung erfolgte ähnlich wie früher angegeben und das Rohprodukt ließ sich aus verdünntem Alkohol krystallisieren. Hellgelbe, stark glänzende Krystalle, die einen konstanten Schmelzpunkt von 85° hatten.

0,1451 g gaben 0,3251 CO₂ und 0,0867 H₂O.

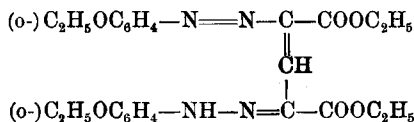
0,1392 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 17° und 743 mm Druck.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₅	Gef.
C	61,07	61,11
H	6,63	6,68
N	8,38	8,50

In Äther, Chloroform löst sich der Körper momentan, in Eisessig leicht, in Benzol und Ligroin ziemlich leicht; konz. Schwefelsäure nimmt ihn mit oranger Farbe auf.

2 Mol. Diazo-o-phenetidinchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:

3-o-Phenethylazoglutacononester-o-phenethylhydrazon (B.),



1,9 g Glutaconsäureester in 150 ccm Alkohol und 10 g Natriumacetat in 10 g Wasser; 2,74 g o-Phenetidin in 40 g Wasser und 6 g Salzsäure mit 1,45 g Natriumnitrit diazotiert. Aufarbeitung wie üblich. Das dunkelrote, flockige Reaktionsprodukt liefert aus Benzol umkrystallisiert dunkelrote, diamantglänzende Krystalle vom konstanten Schmelzp. 195°; beim Schmelzen zerfließen sie mit prächtiger, metallblauer Farbe.

0,1891 g gaben 0,4318 CO₂ und 0,1065 H₂O.

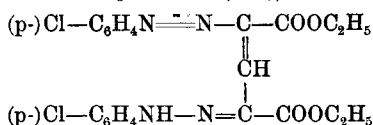
0,1490 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

	Ber. für C ₂₅ H ₃₀ O ₆ N ₄	Gef.
C	62,24	62,28
H	6,27	6,30
N	11,63	11,74

In Benzol und Chloroform löst sich das Hydrazon in der Kälte momentan auf. Essigäther nimmt bei gewöhnlicher Temperatur eine mäßige Menge, in der Wärme mehr auf, ähnlich verhält sich Alkohol, der etwas schwerer löst. Beim Übergießen mit Eisessig färbt sich die Substanz braun und löst sich beim Erwärmen leicht darin auf. Konz. Schwefelsäure färbt sich grünblau mit der Substanz, auf Zusatz von Bichromat wird die Lösung braun.

Bisher gelang es nicht Alkohol aus der Substanz abzuspalten.

2 Mol. *p*-Chlordiazoniumchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester: 3-*p*-Chlorphenylazoglutacononsäureester-*p*-chlorphenylhydrazon (Th.),



19 g Glutaconsäureester werden in 1500 ccm Alkohol mit 100 g Natriumacetat in 100 g Wasser versetzt. Dazu kam in der üblichen Weise eine Lösung von 26 g diazotiertem *p*-Chloranilin (450 g Wasser, 60 g konz. Salzsäure, 14,4 g Natriumnitrit).

Das Reaktionsprodukt ist ähnlich orange gefärbt wie das aus Anilin gewonnene und krystallisiert aus 20 Tln. Benzol und 80 Tln Ligroin auch in ähnlich schönen, glänzenden Prismen. Schmelzp. 138°.

0,2012 g gaben 0,4029 CO₂ und 0,0826 H₂O.

0,1499 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 20° und 738 mm Druck.

0,1678 g „ 0,1029 AgCl.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₀ O ₄ N ₄ Cl ₂	Gef.
C	54,43	54,61
H	4,32	4,59
N	12,10	12,33
Cl	15,33	15,16

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Diazobenzolkörper. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Körper blaugrün.

Beim Erhitzen mit Alkohol wird das 3-p-Chlorbenzol-azoglutaconsäureester-p-chlorphenylhydrazon sehr rasch in *1-p-Chlorphenyl-5-p-chlorbenzolato-6-pyridazon-3-carbonsäureester* (Th.) übergeführt. Als 1,5 g desselben mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen und erhitzt wurden, löste sich es allmählich auf. Bei bestimmter Temperatur aber klumpte sich der noch ungelöste Teil der Substanz plötzlich zusammen und war dann in einen hellbraunen voluminösen Körper übergegangen. Derselbe wurde durch Zusatz von mehr Alkohol und durch Erwärmen in Lösung gebracht und krystallisierte beim Erkalten in feinen, voluminösen, hellbraunen Nadelchen wieder aus. In reinem Zustand schmolz dieser Körper bei 208—209°, nachdem bei 205° Sinterung eingetreten war.

0,2186 g gaben 0,4375 CO₂ und 0,0691 H₂O.

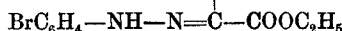
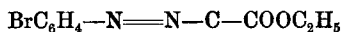
0,1342 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck.

0,1816 g „ 0,1232 AgCl.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₄ O ₃ N ₄ Cl ₂	Gef.
C	54,67	54,58
H	3,35	3,53
N	13,43	13,62
Cl	17,03	16,71

Der Körper bildet sich auch sehr rasch, wenn man das Ausgangsmaterial mit Methyl- oder Amylalkohol kocht. Er ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich.

2 Mol. *Diazo-m-brombenzolchlorid* und 1 Mol. *Glutaconsäureester: 3-m-Brombenzolzoglutacononsäureester-m-bromphenylhydrazon* (Th.),



4,7 g Glutaconsäureester in 375 ccm Alkohol, 25 g Natriumacetat in 25 g Wasser. Dazu kam eine filtrierte Lösung von 8,9 m-Bromanilin in 115 g Wasser und 15 g konz. Salzsäure, die mit 3,6 g Natriumnitrit diazotiert war.

Weiter wurde so verfahren wie beim Diazobenzol-

chlorid. Der nach der Vereinigung sich ausscheidende Körper erschien in harzig zusammengebackenen Flocken. Die Ausbeute war gut. Aus Benzol-Ligroin ließ sich der Körper leicht krystallisiert erhalten. Diese Krystalle schmolzen bei 130° und waren den früher beschriebenen ähnlich, jedoch kleiner und blasser, sie waren nicht so schön rot gefärbt.

0,1982 g gaben 0,3322 CO_2 und 0,0617 H_2O .

0,1379 g „ 12,9 ccm Stickgas bei 20° und 736 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$	Gef.
C	45,65	45,71
H	3,62	3,48
N	10,14	10,38

In konz. Schwefelsäure löst sich das 3-m-Brombenzolzoglutacononsäureester-m-bromphenylhydrazon mit schöner, blaugrüner Farbe, die rasch in dunkelgrün übergeht.

Auch der soeben beschriebene Körper geht beim Erhitzen mit Alkohol sehr rasch in 1-m-Bromphenyl-5-m-brombenzolato-6-pyridazon-3-carbonsäureester (Th.) über. Schon nach kurzem Erhitzen scheidet er sich in hellbraunen, seidenglänzenden, mikroskopischen Nadelchen ab, die mehrmals umkrystallisiert bei 149° schmolzen.

0,2189 g gaben 0,3603 CO_2 und 0,0575 H_2O .

0,1388 g „ 13,9 ccm Stickgas bei 21° und 738 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4\text{Br}_2$	Gef.
C	45,06	44,89
H	2,76	2,93
N	11,07	11,09

Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol (2,5 g erfordern über 100 ccm siedenden Alkohol). Von konz. Schwefelsäure wird er mit rotbrauner Farbe aufgenommen.

2 Mol. o-Brombenzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol. Glutaconsäureester: 3-o-Brombenzolzoglutacononsäureester-o-bromphenylhydrazon.

(Formel analog wie beim m-Derivat.)

Die Mengenverhältnisse der miteinander reagierenden Produkte waren dieselben wie beim m-Brombenzol-

körper, nur wurde die gleiche Menge o-Bromanilin diazotiert. Nach dem Vermischen der beiden Lösungen schieden sich im Verlaufe einer halben Stunde orangefarbige Flocken ab, die abgesaugt und scharf getrocknet wurden. Sie ließen sich aus Ligroin umkrystallisieren und schmolzen nach zweimaliger Krystallisation bei 143—144°.

0,1531 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei 23° und 738 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2$	Gef.
N	10,14
	10,40

Das 3-o-Brombenzolazoglutaconsäureester-o-bromphenylhydrazon ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform. Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigäther lösen in der Kälte eine mäßige Menge, in der Hitze mehr auf. Äther löst in der Kälte und Wärme sehr wenig von der Substanz auf.

Konz. Schwefelsäure löst mit graugrüner Farbe, die beim Schütteln dunkelgrün wird.

Dieser Körper geht mit Alkohol viel langsamer in das Pyridazonderivat über als seine Isomeren. Man muß einige Zeit unter Rückfluß kochen, um die Reaktion zu vervollständigen, und auf ein kleines Volumen bringen, weil der Körper leichter löslich in Alkohol ist. Er krystallisiert aus 3 Tln. Benzol und 7 Tln. Ligroin in dunkelbraunen Blättchen vom Schmelzp. 166—167°. Er löst sich in Benzol, Chloroform und Essigäther momentan, in Ligroin schwer. Mit konz. Schwefelsäure wird er rot.

2 Mol. *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester: 3-*p*-Brombenzolazoglutaconsäureester-*p*-bromphenylhydrazon (Th.).

(Formel analog dem m-Derivat.)

Man verfährt genau so wie beim Diazo-m-brombenzolchlorid. Die sich hier ausscheidenden Flocken sind orange gefärbt. Die reinen Krystalle schmolzen bei 140° konstant.

0,1390 g gaben 12,9 ccm Stickgas bei 18° und 733 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2$	Gef.
N	10,14
	10,34

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Diazo-m-brombenzolchlorid. Die Substanz färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkelblau. Diese Farbe schlägt rasch in dunkelgrün und hellgrün um.

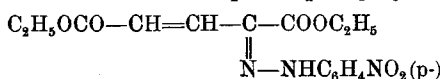
Beim Kochen mit Alkohol geht dies Hydrazon sehr leicht in den alkoholärmeren *1-p-Bromphenyl-5-bromphenyl-azo-6-pyrazon-3-carbonsäureester* über. Er krystallisiert aus Alkohol in braunen Nadelchen vom Schmelzp. 229°.

0,1235 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 18° und 733 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_3N_4Br_2$	Gef.
N	11,07	11,19

Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol und wird von konz. Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen.

1 Mol. Diazo-p-nitranilinchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester: Glutaconsäureester-p-nitrophenylhydrazon (B.);



0,9 g Glutaconsäureester wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 7 ccm Wasser versetzt. Andererseits wurden 0,7 g p-Nitranilin in 3 g konz. Salzsäure heiß gelöst, auf 0° abgekühlt, mit 25 g Wasser versetzt und mit 0,65 g Natriumnitrit diazotiert.

Nach Vereinigung der Lösungen wurde genau so verfahren wie beim Diazobenzolchlorid. Man erhält ein gelbes krystallinisches Pulver, das bei 109° konstant schmilzt.

0,1245 g gaben 0,2460 CO₂ und 0,0568 H₂O.

0,1150 g „ 13 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

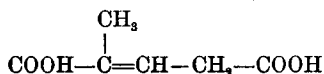
	Ber. für $C_{15}H_{17}N_3O_6$	Gef.
C	53,73	53,89
H	5,07	5,10
N	12,55	12,73

Der Körper löst sich in Äther und Chloroform momentan, in Eisessig leicht, in Alkohol, Benzol und

Ligroin ziemlich leicht. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe auf.

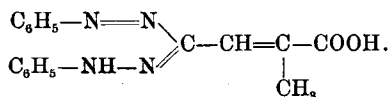
Das Einwirkungsprodukt von 2 Mol. o-Nitrodiazobenzolchlorid auf Glutaconsäureester wurde bisher erst in sehr geringer Menge erhalten. Es bildet hochrote Krystalle, die ähnliche Reaktionen zeigen, wie die früher beschriebenen analogen Körper.

In meiner früheren Abhandlung wurden bereits die wahren Formazylverbindungen beschrieben,¹⁾ die sich durch Einwirkung von 2 Mol. Diazoniumsalz auf 1 Mol. freie Glutaconsäure in schwach essigsaurer Lösung bilden. Hier sei noch nachgetragen ein Formazylkörper, der durch *Einwirkung von 2 Mol. Diazoniumchlorid auf 1 Mol. Monomethylglutaconsäure*:



in schwach essigsaurer Lösung von Hrn. Thomas erhalten wurde.

Es ist die *Formazyl- α -methylacrylsäure* (Th.),



7,4 g Methylglutaconsäure (1 Mol.) und 50 g krystallisiertes Natriumacetat wurden in 1 Liter Wasser gelöst und die Lösung in einer Kältemischung abgekühlt. Hierzu kam eine stark gekühlte Lösung von 9,5 g Anilin (2 Mol.) in 250 ccm Wasser und 30 g konz. Salzsäure, die mit 7,2 g Natriumnitrit diazotiert war, auf einmal hinzu. Die klaren Flüssigkeiten trübten sich nun sofort und wurden schmutziggelb. Nach kurzer Zeit ging diese gelbe Farbe in dunkelrot über und nach viertelstündigem Stehen unter öfterem Umschütteln schied sich ein rotbrauner, harziger Körper in reichlicher Menge ab. Nun wurde aus der Kältemischung herausgenommen und einige

¹⁾ In Gemeinschaft mit Thomas, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4924 (1907).

Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei eine Entwicklung von Kohlensäure sichtbar wurde. Nach längerem Stehen saugte man ab, wusch mit Wasser und trocknete das Reaktionsprodukt. Es ließ sich aus Alkohol krystallisieren und zeigte dann unter Zersetzung einen Schmelzpunkt von 193° , nachdem vorher Verfärbung eingetreten war.

0,2136 g gaben 0,5171 CO_2 und 0,1049 H_2O .

0,1312 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$	Gef.
C	66,23	66,21
H	5,20	5,47
N	18,18	18,01

Die Formazyl- α -methylacrylsäure bildet dunkle, zu Drüsen vereinigte Nadelchen, die sich leicht lösen in warmem Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Pyridin, schwer dagegen in Ligroin und Petroläther. Wenn man die alkoholische Lösung mit Silbernitrat versetzt, entsteht ein schwer lösliches, rotbraunes Silbersalz. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelblaugrüner Farbe.

Um Diazobenzolsalzlösung unter ähnlichen Bedingungen auf Monomethylglutaconester einwirken zu lassen wie auf Glutaconsäureester, wurde der *Diäthylester der Monomethylglutaconsäure* in der üblichen Weise dargestellt. Er sott unter 17 mm Druck bei 136° und färbte sich mit Natriumalkoholat in ähnlicher Weise gelb wie Glutaconsäureester, erlitt also eine ähnliche Kondensation.

Als nun ganz analoge Lösungen von Monomethylglutaconsäureester und 2 Mol. Diazobenzolchlorid in der gleichen Weise zusammengegeben wurden, wie beim Glutaconsäureester, trat keine analoge Farbenreaktion und keine Ausscheidung orangefarbiger Flocken ein, wie beim Glutaconsäureester. Die Reaktion nahm vielmehr einen ganz anderen Verlauf und es trat nur 1 Mol. Diazobenzol in das Molekül ein.

Über die Pinakolinumlagerung cyclischer Verbindungen;

von *Hans Meerwein* und *Walter Unkel*.

[Erste Abhandlung.]

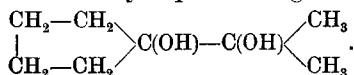
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 17. August 1910.)

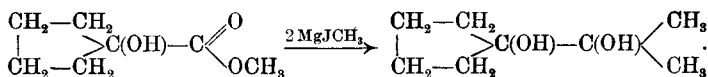
Theoretischer Teil.

Die Pinakolinumlagerung und die mit ihr zusammenhängenden Umlagerungserscheinungen spielen bekanntlich in der Chemie der Terpene eine bedeutende Rolle.¹⁾ Hier ist jedoch ihr Verlauf dadurch komplizierter, wie in der aliphatischen Reihe, daß die Umlagerung innerhalb des Ringes erfolgt, womit bisweilen auffallende Veränderungen des ganzen Ringsystems einhergehen.

Da bei dem komplizierten Bau der meisten Terpene und Campher diese Umlagerungserscheinungen wenig durchsichtig sind, schien es von Interesse, den Verlauf der Pinakolinumlagerung in einem einfachen Falle an einer cyclischen Verbindung zu studieren. Wir haben zu diesem Zwecke ein Pinakon dargestellt, das einerseits, wie das gewöhnliche Pinakon zwei Methylgruppen enthält, bei dem jedoch die beiden anderen Methyle durch zwei Methylen eines Cyclopentanringes ersetzt sind:

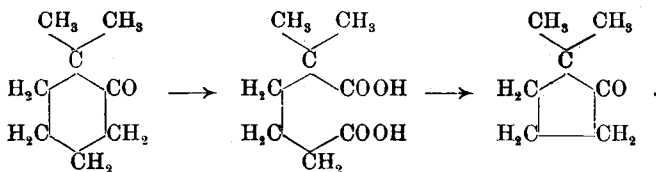


Dieses *1-Isopropylcyclopentan-1,6-diol* oder *Isopropylcyclopentanpinakon* läßt sich durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf den α -Oxycyclopentancarbonsäureester leicht bereiten:



¹⁾ Blaise und Blanc, Bull. Soc. chim. [3] 23, 167 (1900); Blanc, ebenda 25, 76 (1901).

Den Beweis für die Konstitution des entstandenen Pinakolins als eines 2,2-Dimethylcyclohexanons vermochten wir in der Weise zu erbringen, daß es uns gelang, dasselbe mit Hilfe von konzentrierter Salpetersäure in vorzüglicher Ausbente zur α, α -Dimethyladipinsäure zu oxydieren, die nach der eleganten Methode von H. G. Blanc¹⁾ in das von ihm bereits beschriebene 2,2-Dimethylcyclopentanon übergeführt werden konnte:



Nehmen wir hinzu, daß das 2,2-Dimethylcyclohexanon aus dem Cyclopentanon entstanden ist, so erkennt man, daß es mit Hilfe der eben skizzierten Reaktionen gelingt, in das Cyclopentanonmolekül eine gem-Dimethylgruppe einzuführen, was eventuell für die Synthese von Campherarten von Wichtigkeit sein kann.

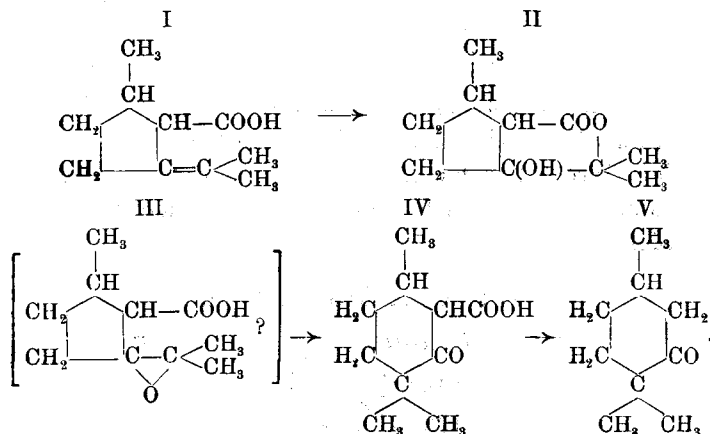
In der Literatur finden sich eine Reihe von Reaktionen, die mit der eben beschriebenen cyclischen Pinakolinumlagerung nahe verwandt sind und durch die vorliegende Untersuchung leichter verständlich werden, zum Teil auch eine wertvolle Bestätigung durch dieselbe erfahren.

Vor allem gilt dies für die Umwandlung der Pulegensäure, einer Isopropylidenmethyleyclopentancarbonsäure, in das 1,4,4-Trimethylcyclohexanon-5 oder Pulenon.²⁾ Zu diesem Zwecke wird die Pulegensäure (I) durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in ein Oxylacton (II) übergeführt, das beim Erwärmen mit Schwefelsäure (2 : 1) unter Abspaltung von CO₂ und gleichzeitiger Ringerweiterung in das 1,4,4-Trimethylcyclohexanon (V) übergeht. Man hat auch in diesem Falle anzunehmen, daß das Oxylacton zunächst der Pinakolin-

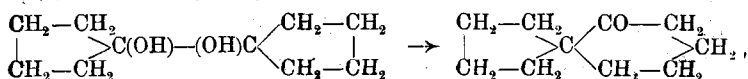
¹⁾ Bull. Soc. chim. [4] 3, 778 (1908).

²⁾ Wallach, diese Annalen 329, 82 (1903).

umlagerung in dem oben beschriebenen Sinne unterliegt, und daß darauf die entstandene β -Ketonsäure (IV) in normaler Weise Kohlensäure verliert. Die Reaktion läßt sich daher jetzt folgendermaßen formulieren:



Hierher gehört ferner die von Meiser¹⁾ aufgefundene interessante Umlagerung des *Dicyclopentanpinakons* in 1,1-Tetramethylen*cyclohexanon*-2

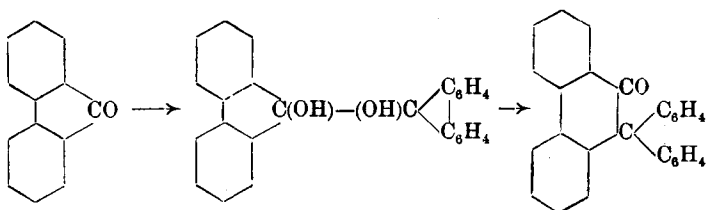


eine Reaktion, die durch die vorliegende Arbeit wesentlich an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

Auch beim Fluorenon oder Diphenylenketon, welches als substituiertes, zweifach ungesättigtes Cyclopentanon aufgefaßt werden kann, begegnen wir einer ganz ähnlichen Umlagerung.²⁾ Durch Reduktion des Fluorenons mit Zinkstaub und Acetylchlorid entsteht, ganz analog wie beim Benzophenon, ein Pinakolin, das seinen Umlagerungen gemäß wahrscheinlich als ein Derivat des Phenanthrens aufzufassen ist, und bei dessen Entstehung ebenfalls ein Übergang des fünfgliedrigen Ringes in den sechsgliedrigen anzunehmen ist:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2054 (1899).

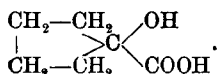
²⁾ Klinger und Lonnes, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2154 (1896).



In diesem Fall ist das Pinakon selbst nicht isoliert worden. Man wird jedoch leicht aus der Oxyfluorencarbonsäure derartige Pinakone aufbauen können, die alsdann wahrscheinlich ähnliche Umlagerungen zeigen werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung der α -Oxycyclopentancarbonsäure,



Diese Säure ist bereits von Wislicenus¹⁾ durch Einwirkung von naszierender Blausäure auf Cyclopentanon und Verseifung des entstandenen Cyanhydrins mit konz. Salzsäure erhalten worden. Wir haben diese Methode insofern etwas abgeändert, als wir das Cyclopentanoncyanhydrin mit Hilfe von wasserfreier Blausäure nach der ausgezeichneten Vorschrift von Ullée²⁾ darstellten.

260 g Cyclopentanon³⁾ und 100 g wasserfreie Blausäure werden in einem mit Rückflußkühler versehenen geräumigen Kolben vermischt und mit einigen Tropfen einer konzentrierten, wäßrigen Cyankalilösung versetzt, worauf sich nach kurzer Zeit die Vereinigung der Komponenten unter heftigem Aufsieden der ganzen Masse vollzieht. Nach dem Erkalten verseift man das Cyan-

¹⁾ Diese Annalen 275, 333 (1892).

²⁾ Rec. 28, 1 (1909).

³⁾ Das Cyclopentanon war von der Firma Dr. Bender und Hobein in München bezogen. Dasselbe ist gemäß der Ausbeute an Cyclopentanolcarbonsäure nahezu rein. Vgl. dagegen Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2627 (1908).

hydrin direkt durch Zugabe von 1000 g konz. Salzsäure und etwa halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Das beim Erkalten sich abscheidende Chlorammonium wird abgesogen, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Äther aufgenommen, filtriert und aus der ätherischen Lösung mit Petroläther die α -Oxycyclopentancarbonsäure in Form weißer, weicher Nadeln von außerordentlicher Krystallisationsfähigkeit abgeschieden. Durch Eindampfen der Mutterlaugen werden noch geringe Mengen der Säure erhalten. Die Gesamtausbeute an roher, noch etwas gefärbter Säure beträgt 343 g, d. i. etwa 85 Proz. der theoretisch berechneten Menge.

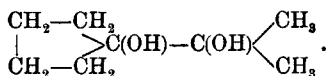
Zur Gewinnung des α -Oxycyclopentancarbonsäuremethylesters wird die Säure mit der 5-fachen Menge 5-prozentiger methylalkoholischer Salzsäure 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der Alkohol zu $\frac{2}{3}$ abdestilliert, mit wenig Wasser versetzt, mit Kaliumcarbonat gesättigt und wiederholt ausgeäthert. Der Äther wird über Kaliumcarbonat getrocknet, abdestilliert und der Ester im Vakuum fraktioniert. Siedep.₂₃ 87°, Siedep.₁₆ 84°.

Der Ester ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

0,2110 g gaben 0,4501 CO₂ und 0,1605 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₂ O ₃	Gef.
C	58,33	58,18
H	8,33	8,51

1-Isopropylcyclopentan-1,6-diol oder Isopropylcyclopentanpinakon,



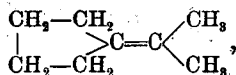
Zu einer aus 36 g Magnesium, 213 g Jodmethyl und 300 ccm Äther hergestellten Lösung von Methylmagnesiumjodid ($1\frac{1}{2}$ Mol.) läßt man unter guter Kühlung mit Eiswasser und kräftigem Umschütteln ein Gemisch von 72 g α -Oxycyclopentancarbonsäuremethylester ($\frac{1}{2}$ Mol.)

und 125 ccm Äther hinzutropfen. Wenn die ziemlich heftige Reaktion vorüber ist, läßt man das Gemisch 12 Stunden stehen und erwärmt hierauf noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad, wobei sich die anfangs homogene Mischung in zwei Schichten trennt. Die entstandene flüssige Magnesiumverbindung wird unter starker Kühlung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der Äther abgetrennt und die wäßrige Lösung etwa 8 mal ausgeäthert. Die ätherischen Ausschüttelungen werden zur Entfernung von etwas Jod mit wenig Natronlauge und Natriumthiosulfat durchgeschüttelt, getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert, wobei das Pinakon bei 15 mm Druck zwischen 105—110° als farbloses, dickflüssiges, rasch erstarrendes Öl übergeht. Durch Krystallisation aus Ligroin erhält man es in großen, prismatischen, glasglänzenden Krystallen vom Schmelzp. 62°. Die Ausbeute an krystallisiertem Pinakon beträgt etwa 70 g, was ungefähr 50 Proz. der Theorie entspricht. Es ist spielend löslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin; es besitzt einen etwas an Campher erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.¹⁾

0,1930 g gaben 0,4723 CO₂ und 0,1892 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₆ O ₂	Gef.
C	66,67	66,74
H	11,11	10,98

Es ist wahrscheinlich, daß bereits Wallach²⁾ dieses Pinakon unter Händen gehabt hat und zwar bei der Oxydation des Isopropylidencyclopentans



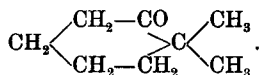
wobei er neben Cyclopentanon ein Glykol vom Schmelz-

¹⁾ Vgl. Wallach, diese Annalen **374**, 223 (1910).

²⁾ Diese Annalen **353**, 308 (1908).

punkt 61—63° erhielt, das jedoch nicht näher untersucht wurde.¹⁾

2, 2-Dimethylcyclohexanon,

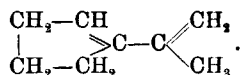


Erwärmt man das eben beschriebene Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure, so trübt sich die vorher klare Lösung unter Abscheidung eines stark campherartig riechenden, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Öles. Wie wir uns überzeugten, tritt diese Umlagerung bereits mit 1—2 prozentiger Schwefelsäure leicht ein, während unter den gleichen Bedingungen das gewöhnliche Pinakon kein Pinakolin liefert. Nach einer Reihe von Versuchen fanden wir folgende Ausführung der Umlagerung als die vorteilhafteste:

Je 20 g des Pinakons werden mit 200 ccm Wasser und 20 g Oxalsäure aus dem Ölbad destilliert, wobei mit den Wasserdämpfen ein leicht flüchtiges Öl übergeht, das aus einem Gemisch des Pinakolins oder 2, 2-Dimethyl-

¹⁾ Die Darstellung von Glykolen durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf α -Oxysäureester ist bereits in zahlreichen Fällen durchgeführt worden. So erhielt Acree das Benzpinakon aus Benzilsäureester und Phenylmagnesiumbromid [Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2753 (1904); vgl. auch ebenda 39, 2990 (1906)]. Wie wir uns bei einleitenden Versuchen überzeugt haben, läßt sich auch das einfachste Pinakon aus α -Oxyisobuttersäureester und Methylmagnesiumjodid leicht gewinnen. Man arbeitet in diesem Falle genau wie oben angegeben, nur schüttelt man zweckmäßig das Pinakon nicht mit Äther, sondern mit Essigäther aus. Wir erhielten bei einem Versuche aus 23,6 g α -Oxyisobuttersäureester 31 g Pinakonhydrat = 70 Proz. der theoretisch berechneten Menge. Diese Methode hat insofern einiges Interesse, als es mit Hilfe derselben gelingt, Pinakone der allgemeinen Formel $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} > C(OH) - C(OH) < \begin{array}{c} R_2 \\ R_3 \end{array}$ darzustellen, die auf dem üblichen Wege durch Reduktion der Ketone nicht zugänglich sind. Es sei noch erwähnt, daß man die α -Oxyisobuttersäure am besten in analoger Weise gewinnt, wie dies für die α -Cyclopentancarbonsäure angegeben ist.

cyclohexanons mit einem ungesättigten *Kohlenwasserstoff* besteht. Dieser *Kohlenwasserstoff* besitzt wahrscheinlich die Konstitution



Er riecht campherartig und verharzt, entsprechend der obigen Konstitution, außerordentlich leicht; eine genauere Untersuchung wurde bisher noch nicht ausgeführt.

Zur Isolierung des 2,2-Dimethylcyclohexanons wird das erhaltene Öl mit dem kleinen Teil, der sich durch Ausäthern aus dem Destillationswasser noch gewinnen läßt, in das *Semicarbazon* übergeführt. Dasselbe bildet sich rasch. Es wird abgesogen und zur Entfernung von anhaftendem *Kohlenwasserstoff* mit Äther, in dem es wenig löslich ist, nachgewaschen. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in großen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 196—197°. Die Ausbeute an *Semicarbazon* beträgt 14 g aus 20 g Pinakon, d. h. 55 Proz. der Theorie.

0,1428 g gaben 29,25 ccm Stickgas bei 22° und 758 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₁₇ N ₃ O	Gef.
N	22,95	23,07

Zur Abscheidung des 2,2-Dimethylcyclohexanons wird das *Semicarbazon* mit der zehnfachen Menge 10-prozentiger Schwefelsäure im Dampfstrom zersetzt. Das so erhaltene 2,2-Dimethylcyclohexanon siedet völlig konstant bei 59,5° unter 14 mm, bei 170,2—170,4° unter 758 mm Druck. Das bereits bekannte,¹⁾ aus der β,β -Dimethyladipinsäure gewonnene 3,3-Dimethylcyclohexanon siedet unter gewöhnlichem Druck bei 173°. Es zeigt sich also auch hier, analog wie bei den Trimethylcyclohexanonen, daß bei der Annäherung der gem-Dimethylgruppe an das Carbonyl der Siedepunkt sinkt.²⁾

¹⁾ Léser, Bull. Soc. chim. [3] 20, 549 (1899); Blanc, Compt. rend. 144, 143 (1908).

²⁾ Wallach, diese Annalen 329, 85 (1903).

Das 2,2-Dimethylcyclohexanon ist ein farbloses, leicht bewegliches, sehr flüchtiges Öl von erfrischendem, an Campher und Menthon erinnerndem Geruch. In Wasser ist es nur wenig löslich.

$$d_{20} = 0,9141, \quad n_D^{20} 1,44744.$$

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.
M.-R.	37,00	36,86
0,2040 g gaben 0,5694 CO_2 und 0,2036 H_2O .		
	Ber. für $C_8H_{14}O_4$	Gef.
C	76,19	76,12
H	11,11	11,16

Oxydation des 2,2-Dimethylcyclohexanons: α, α -Dimethyladipinsäure.

10 g 2,2-Dimethylcyclohexanon läßt man in 120 g konz. Salpetersäure spez. Gew. 1,400, die auf dem Sandbade nahe zum Sieden erhitzt wird, langsam eintropfen. Es findet eine heftige Reaktion statt unter starker Entwicklung rotbrauner Dämpfe. Ist alles Keton eingetragen, erwärmt man noch auf dem Wasserbade, bis keine Stickoxyde mehr entweichen und destilliert darauf die Salpetersäure im Vakuum ab. Zur völligen Entfernung desselben dampft man den Rückstand noch zweibis dreimal mit wenig Wasser ein. Aus dem zurückbleibenden, farblosen Öl scheidet sich zunächst eine sehr geringe Menge feiner Nadeln ab (α, α -Dimethylglutarsäure?), bald aber erstarrt es völlig zu einer festen Masse. Dieselbe wird mit wenig Eiswasser angerieben und abgesogen. Wir erhielten auf diese Weise 6 g schon fast ganz reine α, α -Dimethyladipinsäure Schmelzp. 78° . Aus wenig Wasser krystallisiert sie in quadratischen Blättchen vom Schmelzp. $86\text{—}87^\circ$ (Blanc 87°) und zeigt alle Eigenschaften der von verschiedenen Seiten¹⁾ beschriebenen α, α -Dimethyladipinsäure. Sie ist spielend löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und kaltem Benzol, aus dem sie in flachen Nadeln krystallisiert.

¹⁾ Tiemann, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 884 (1898); Rupe, ebenda **41**, 1285 (1908); Blanc, Compt. rend. **139**, 65 (1904).

0,2022 g Substanz verbrauchten 23,00 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

Ber. für $C_8H_{14}O_4$

Gef.

Äquiv.

87,0

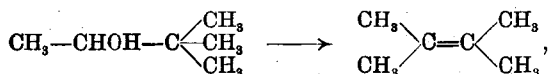
87,9

In den Mutterlaugen der Krystallisation befinden sich die oben erwähnten feinen Nadeln. Ihre geringe Menge machte eine genauere Untersuchung unmöglich.

Um das Vorliegen der α, α -Dimethyladipinsäure exakt zu beweisen, wurde dieselbe nach der Vorschrift von Blanc¹⁾ in das von ihm bereits beschriebene 2,2-Dimethylcyclopentanon übergeführt: Dasselbe zeigte den Siedepunkt 141—143°, und das aus demselben dargestellte Semicarbazon bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, flache Nadeln vom Schmelzp. 193° (Blanc²⁾ 190°. Das aus dem Semicarbazon regenerierte 2,2-Dimethylcyclopentanon ist noch flüchtiger, wie das entsprechende Hexanon, besitzt aber den gleichen, charakteristischen Camphergeruch.

Durch die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilte cyclische Pinakolinumlagerung gelingt es relativ leicht, α, α -dialkylierte Cyclohexanone zu gewinnen. Es sollen zunächst andere substituierte Cyclopentanone, wie Campher, Fenchon, Fluorenon (s. o.), Hydrindon usw. in analoger Weise untersucht werden.

Ferner beabsichtigen wir, die Umkehrung der cyclischen Pinakolinumlagerung zu studieren. Bekanntlich entsteht aus dem Pinakolinalkohol durch Abspaltung von Wasser Tetramethyläthylen:

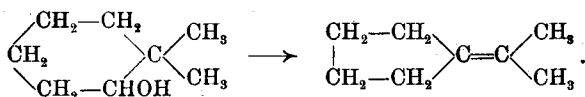


wobei also die ursprüngliche Pinakolinumlagerung eine direkte Umkehrung erfährt. Es erscheint hiernach nicht unwahrscheinlich, daß auch bei der Abspaltung von Wasser aus dem cyclischen Pinakolinalkohol, dem 2,2-Dimethyl-

¹⁾ Bull. Soc. chim. [4] 3, 778 (1908).

²⁾ Compt. rend. 142, 1084 (1906).

cyclohexanol, eine derartige Umkehrung eintreten wird, indem jetzt aus dem sechsgliedrigen Ring wieder ein fünfgliedriger Ring entstehen wird:



Bei der Wichtigkeit, die gerade diese Umkehrung der Pinakolinumlagerung für das Verständnis der Terpenumlagerungen besitzt, ist die Aufklärung dieser Reaktion von besonderem Interesse.

Ich richte daher an die geehrten Fachgenossen die Bitte, mir das Studium dieser Umlagerungen in dem angedeuteten Sinne für einige Zeit zu überlassen.

Untersuchungen über Diguanid und einige daraus hergestellte Verbindungen;

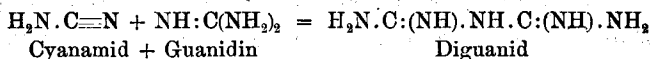
von Karol Rackmann.

(Mitteilung aus dem agricultur-chemischen Institute in Königsberg.)

(Eingelaufen am 19. August 1910.)

Theoretischer Teil.

Das Diguanid wurde zuerst von Rathke¹⁾ aus Guanidin durch Anlagerung von Cyanamid nach folgender Gleichung dargestellt:

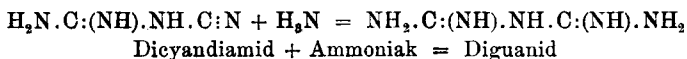


Später erhielten es Bamberger und Dieckmann²⁾ sowie Herth³⁾ auf einem bequemen Wege, nämlich durch Anlagerung von Ammoniak an Dicyandiamid:

¹⁾ Rathke, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 777 (1879).

²⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 543 (1892).

³⁾ Herth, Monatsh. **1**, 88 (1880).



Da das Dicyandiamid durch die technische Darstellung des Calciumcyanamids (Kalkstickstoff) leicht zugänglich geworden ist, so wurde das Diguamid einer näheren Untersuchung unterzogen, welche den Inhalt der folgenden Mitteilung bildet.

Da sich in der Literatur keine Angaben zur Darstellung von Dicyandiamid aus Calciumcyanamid fanden, mußte dafür ein Verfahren gefunden werden.¹⁾

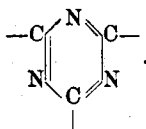
Für die Bereitung größerer Mengen von Diguamid, wie man sie zu den folgenden Untersuchungen brauchte, wurde eine neue Darstellungsmethode dieses Körpers ausgearbeitet (vgl. exp. Teil), die sich an die von Herth angegehene anlehnt.

Für die Versuche war es notwendig, das Diguamid in freiem Zustande zu isolieren, da die Salze derartiger Basen zu Untersuchungen wenig geeignet sind. Um die Anwendung von größeren Mengen von Natriumäthylat zu umgehen, wurde das Diguamid mit Baryt aus dem Sulfat in Freiheit gesetzt und die von Bariumsulfat befreite Lösung im Vakuum eingedampft.

So erhielt ich das bisher noch nicht beschriebene freie Diguamid in schön krystallisiertem Zustand.

Bei den von mir angestellten Untersuchungen zeigte sich, daß das Diguamid eine große Neigung zur Bildung des 1,3,5-Triazinringes hat.

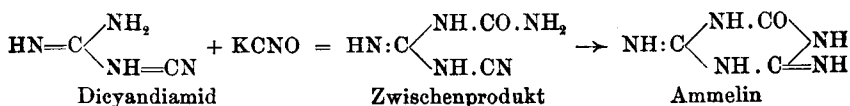
Die Cyanursäureabkömmlinge werden bekanntlich als 1,3,5-Triazine aufgefaßt, denen nachstehendes Ringsystem zugrunde liegt:



¹⁾ Söll und Stutzer, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4532 (1909).

Ein direkter Beweis dieser Struktur, der nur durch eine Synthese unter übersichtlichen Bedingungen und unter Vermeidung allzu hoher Temperaturen erreicht werden kann, ist bis jetzt noch nicht geliefert worden.

Bamberger¹⁾ erhielt Ammelin aus Dicyandiamid durch Zusammenschmelzen mit Kaliumcyanat bei 200 bis 205°:



Diels²⁾ machte die Beobachtung, daß im Cyanurchlorid $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei vorsichtigem Behandeln mit Ammoniak, Methylamin oder Äthylamin nur ein Halogenatom durch diese Verbindungen substituiert wird. Auch in dem erhaltenen Cyanuraminodichlorid konnten der Reihe nach die beiden Chloratome durch eines dieser Radikale ersetzt werden.

Er stellte nun aus Cyanurchlorid $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ drei Verbindungen von der Formel $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)(\text{NH}.\text{CH}_3)(\text{NH}_2.\text{C}_2\text{H}_5)$ her, indem er Ammoniak, Methylamin und Äthylamin in verschiedener Reihenfolge darauf einwirken ließ. Die erhaltenen drei Verbindungen erwiesen sich als identisch und er konnte aus diesem Ergebnis mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß der Cyanurring symmetrisch gebaut ist.

Ich benutzte die Neigung des Diguanyds zur Bildung des 1,3,5-Triazinringes, um einige Abkömmlinge der Cyanursäure synthetisch darzustellen.

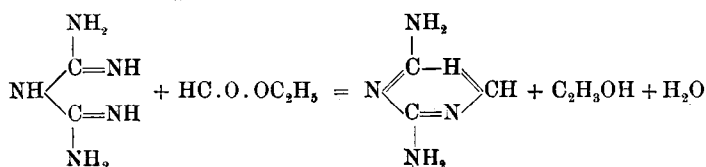
Es gelang durch Einwirkung von Kohlensäureester und von Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung auf Diguanyd, Ammelin und Thioammelin mit fast quantitativer Ausbeute nach folgenden Gleichungen herzustellen:

¹⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1856 (1890).

²⁾ Diels, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 691 (1899).

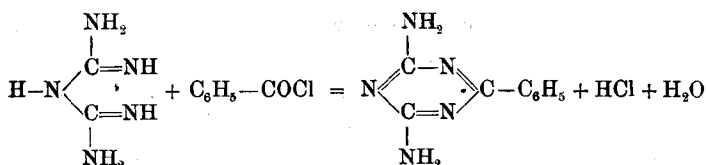
Behandeln von Diguandidchlorhydrat mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge in der Kälte.

Ich fand, daß die Neigung zur Bildung des Formoguanamins so groß ist, daß es schon beim Erwärmen von freiem Diguandid in alkoholischer Lösung mit Ameisensäureester in quantitativen Ausbeuten nach der Gleichung:



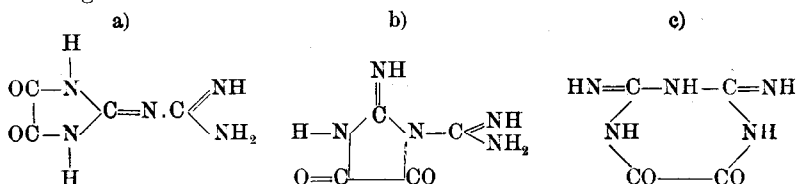
entsteht.

Ein *weiterer bisher nicht bekannter Triazinabkömmling* entsteht, wenn man Diguanidsulfat mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung behandelt.



Diguandid + Benzoylchlorid = Phenylguanamin

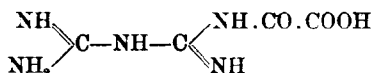
Das freie Diguandid gibt mit Oxalester in alkoholischer Lösung schon in der Kälte unter Austritt von 2 Mol. Alkohol eine sehr schwer lösliche Verbindung, für die folgende Strukturformeln in Betracht kommen können:



Auf den ersten Blick erscheint die Formel a) als Analogon zur Parabansäure am wahrscheinlichsten.

Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindung stehen damit aber nicht im Einklange. Auf ähnliche Weise wie Parabansäure unter Wasseraufnahme in Oxalursäure $\text{NH}_2\text{—CO—NH.CO.COOH}$ übergeht, gibt auch diese Ver-

bindung unter Aufnahme von Wasser eine Säure, die *Diguanidooxalsäure* genannt sei. Diese Säure bildet gut krystallisierende Salze und man kann ihr die folgende Strukturformel zuschreiben:

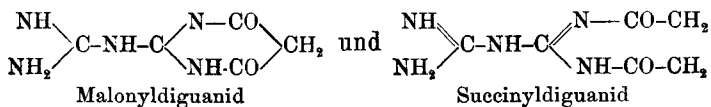


Würde in dem oben erwähnten Produkt der Guanidinrest $\text{—N—C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ (Formel a) enthalten sein, so müßte die Verbindung basische Eigenschaften haben und mit Säuren Salze bilden. Dies ist nicht der Fall. Im Gegenteil, die Oxalylverbindung ist *schwach sauer und reagiert mit Basen*.

Auch ist die Verbindung nicht imstande, mit Malonester oder noch mit einem weiteren Molekül Oxalester in Reaktion zu treten.

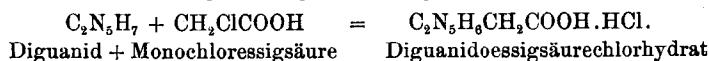
Demgemäß kann die Oxalverbindung nur die Formel c) haben, in der zwei Iminogruppen den beiden CO-Gruppen benachbart sind und eine NH_2 -(Guanidin-)Gruppe fehlt. Wir haben es mit einer ringförmigen Verbindung zu tun, die wahrscheinlich vier C- und drei N-Atome im Ringe enthält. Solche Verbindungen sind bisher nicht bekannt.

Behandelt man Diguanid in analoger Weise mit Malon- oder Bernsteinsäureester, so erhält man unter Austritt von 2 Mol. Alkohol

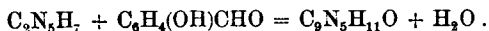


Diese beiden Verbindungen sind schwache Basen, geben mit Säuren Salze und enthalten somit wahrscheinlich einen Guanidinrest nach obigen Formeln.

Mit Monochloressigsäure reagiert Diguanid in alkoholischer Lösung zu *Diguanidoessigsäure*:



Auch mit Aldehyden und Ketonen reagiert das freie Diguanid leicht, z. B. mit *Salicylaldehyd*:

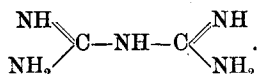


Der so gewonnene Körper ist besonders interessant, weil er *verschieden gefärbte Salze* gibt. Der Körper selbst ist grünlich gefärbt, das schwefelsaure Salz dunkelrot, das salpetersaure Salz braun, in Alkalien löst der Körper sich mit blauer Farbe.

Mit der näheren Untersuchung dieser zuletzt erwähnten Verbindungen bin ich noch beschäftigt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Diguanid,



Für die Darstellung von Diguanid in größeren Mengen kommen hauptsächlich zwei Methoden in Betracht.

Bamberger¹⁾ erhielt die Verbindung, indem er trocknes Dicyandiamid in kleinen Portionen mit trockenem NH_4Cl bei 195° zusammen schmolz. Das Diguanid wurde von den nebenbei entstehenden Verunreinigungen durch Überführen in die Kupferverbindung befreit.

Herth²⁾ erhitzte Dicyandiamid mit einer Lösung von Kupferhydroxyd in 19 prozentigem Ammoniak auf 105° im zugeschmolzenen Rohr. Ich habe die letztere Methode so umgeändert, daß sie auch die Darstellung von größeren Mengen Diguanid gestattet.

Um die Anwendung von Einschmelzröhren zu umgehen, erhitzte ich Dicyanidiamid in ammoniakalischer Kupferlösung im offenen Gefäß am Rückflußkühler. Da man aber die teilweise Verflüchtigung des Ammoniaks nicht verhindern konnte, bildete sich *Guanylharnstoff* anstatt Diguanid.

¹⁾ Bamberger, Dieckmann, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 543 (1892).

²⁾ Monatsh. 1, 88 (1880).

Ich stellte hierauf Versuche an, die Einschnmelzröhren durch Mineralwasserflaschen zu ersetzen, und es zeigte sich, daß diese den Druck sehr gut aushielten. Zur Darstellung des Diguamidsulfats zerlegte Rathke¹⁾ die Kupferverbindung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure. Beim Arbeiten mit größeren Mengen wird die Kupferverbindung zweckmäßiger nur mit heißer 10prozentiger Schwefelsäure behandelt. Das Diguamidsulfat ist in der Kälte in Schwefelsäure schwerer löslich als Kupfersulfat und krystallisiert beim Erkalten zuerst heraus.

Je 100 g Dicyandiamid, 125 g Kupfersulfat und 200 ccm 10 prozentiger Ammoniaklösung werden in Mineralwasserflaschen mit Drahtbügelverschluß gefüllt, diese mit guten Gummiringen versehen und geschlossen. Die Flaschen kommen in einen großen Kessel, der mit einer Schicht Stroh ausgelegt und mit 10prozentiger Kochsalzlösung gefüllt ist. Man hält 8—10 Stunden lang die Kochsalzlösung unter Ersatz des verdunsteten Wassers im Sieden. Auf diese Weise macht es keine Mühe, auf einmal 4—5 kg Dicyandiamid zu verarbeiten. Wenn das Wasser auf etwa 30° abgekühlt ist, werden die Flaschen herausgenommen, geöffnet und der Inhalt in eine große Schale gegossen, wo er zu einem festen Krystallbrei erstarrt.

Das so gewonnene schwefelsaure Diguamidsulfat wird abgesogen, mit Wasser nachgewaschen und in der Hitze durch 10prozentige Schwefelsäure gelöst. Das Diguamidsulfat krystallisiert beim Erkalten in schönen großen Krystallen aus, während das Kupfersulfat gelöst bleibt. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 5prozentiger Schwefelsäure kann man die letzten Reste von Kupfersulfat entfernen.

Eigenschaften und Krystallform des Diguamidsulfates $C_2N_5H_7 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ sind bereits in der Literatur beschrieben.²⁾

¹⁾ Rathke, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 777 (1879).

²⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 546 (1892).

Das freie Diguanid. In Lösung entsteht es beim Behandeln des Sulfats mit der berechneten Menge Baryt. Im krystallisierten Zustand ist es bis jetzt nicht beschrieben. Emich¹⁾ erhielt beim Eindampfen der wäßrigen Lösung eine stark alkalisch reagierende, amorphe Masse. Ich erhielt die Verbindung durch Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum und Umkrystallisieren des Rückstandes aus absolutem Alkohol in schönen Krystallen und in analysenreinem Zustande.

100 Tle. des Sulfats werden nach dem Trocknen auf dem Wasserbade in gepulvertem Zustande mit 100 Tln. Wasser und der berechneten Menge von Baryt (ca. 157 Tle.) in einer Schüttelflasche einige Stunden lang geschüttelt; dann wird das Bariumsulfat auf einer großen Nutsche möglichst schnell abgesogen und mit Wasser nachgewaschen, wobei man den Zutritt der Kohlensäure der Luft durch Zudecken nach Möglichkeit verhindert. Die Lösung wird in einem großen Fraktionskolben im Vakuum bei 10—12 mm Druck bei Zimmertemperatur eingedampft, bis Krystalle sich ausscheiden. Dann taucht man den Kolben in ein Gefäß ein, das auf 40° erwärmtes Wasser enthält und destilliert im Vakuum die letzten Anteile des Wassers ab.

Der Kolbeninhalt wird in absolutem Alkohol gelöst und der Alkohol zur vollständigen Entfernung des Wassers im Vakuum abdestilliert, dann wird aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei die atmosphärische Kohlensäure fernzuhalten ist.

Das freie Diguanid wird von siedendem absolutem Alkohol nicht zersetzt, es scheidet sich aus alkoholischer Lösung in glasglänzenden Prismen aus, die, nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, bei 130° schmelzen.

- | | | | |
|--------------|--------------|--------------------|------------------------|
| I. 0,2256 g | verbrauchten | 46,6 ccm H_2SO_4 | (1 ccm = 0,00336 g N). |
| II. 0,2458 g | „ | 51,2 ccm H_2SO_4 | (nach Kjeldahl). |

¹⁾ Emich, Monatsh. 4, 412 (1883).

	Ber. für	Gef.	
	$C_2N_5H_7$	I	II
N	70,00	69,89	69,98

Diguamid löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, in Äther, Benzol, Chloroform und dergl. ist es unlöslich. Beim Kochen oder längeren Aufbewahren in wäßriger Lösung wird es allmählich zersetzt, indem sich die Lösung bräunlich färbt und Flocken ausscheidet.

Salze des Diguamids.

Von Bamberger ist bereits das Chlorhydrat, das Platindoppelsalz ($C_2N_5H_7 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$), das saure Sulfat ($C_2N_5H_7 \cdot H_2SO_4 + H_2O$) und das Pikrat ($C_2N_5H_7 \cdot C_6N_3O_3H_3$) beschrieben. Das letztere entsteht schon beim Zusammenbringen von Salzen des Diguamids mit Pikrinsäure und schmilzt nach den entsprechenden Angaben Bambergers bei 232° .

Im Laufe der folgenden Untersuchungen habe ich folgende Salze des Diguamids neu erhalten. Sie entstehen durch Zusammenbringen der Komponenten in alkoholischer oder wäßriger Lösung.

Kohlensaures Salz, $C_2N_5H_7 \cdot H_2CO_3$. Die Verbindung ist von Emich als amorphe alkalische Masse beschrieben, ich erhielt sie in schönen Prismen. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

	Ber. für $C_2N_5H_7 \cdot H_2CO_3$	Gef.
N	42,94	43,22

Neutrales Chlorhydrat, $C_2N_5H_7 \cdot HCl$. Äußerst leicht löslich in Wasser, in Alkohol schwer löslich. Große glänzende Nadeln, die bei 235° schmelzen.

	Ber. für $C_2N_5H_7 \cdot HCl$	Gef.
N	50,93	50,60
Cl	25,75	25,58

Saures Chlorhydrat, $C_2N_5H_7 \cdot 2HCl$. Die Verbindung wird beim Umkrystallisieren des neutralen Chlorhydrats aus konz. Salzsäure in großen Platten erhalten, die bei 248° schmelzen.

	Ber. für $C_2N_5H_7 \cdot 2HCl$	Gef.
N	40,25	39,88
Cl	40,78	40,56

Neutrales Nitrat. Große, glasglänzende, leicht lösliche Prismen vom Schmelzp. 192° .

	Ber. für $C_2N_5H_7HNO_3$	Gef.
N	51,22	51,04 (Jodlbaur)

Acetat. Schöne, in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmelzp. 268° .

	Ber. für $C_2N_5H_7CH_3COOH$	Gef.
N	43,48	43,16

Oxalat. Schmelzp. 210° . Leicht löslich.

	Ber. für $C_2N_5H_7(COOH)_2$	Gef.
N	36,64	36,44—36,48

Chloressigsures Salz. Große, schöne Krystalle, leicht in Wasser löslich, geschmolzen bei 186° .

	Ber. für	Gef.	
	$C_2N_5H_7CH_2ClCOOH$	I	II
N	35,82	35,60	35,54

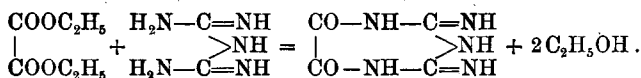
Cyanessigsures Salz. In Wasser leicht lösliche, glänzende Blättchen.

	Ber. für	Gef.	
	$C_2N_5H_7CH_2CN \cdot COOH$	I	II
N	45,17	45,40	45,00

Bernsteinsaures Salz. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

	Ber. für	Gef.	
	$(C_2N_5H_7)_2(CH_2COOH)_2$	I	II
N	43,75	43,82	43,64

Oxalyldiguanid,



Beim Behandeln von freiem Diguanid mit Oxalester in alkoholischer Lösung spalten sich 2 Mol. Alkohol ab und es bildet sich ein Kondensationsprodukt, dem wahrscheinlich die obige Formel zukommt.

20 g Diguanid in absolut alkoholischer Lösung werden mit 35 g Oxalester versetzt. Beim längeren Stehen fällt schon in der Kälte ein schwach gelbgefärbter Niederschlag von mikroskopisch kleinen Nadeln aus. Zur vollständigen Durchführung der Reaktion erhitzt man das Gemisch noch einige Zeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet, dann in einer Reibschale gut zerrieben und einige Zeit mit Alkohol gut ausgekocht. Das Produkt wird auf diese Weise in fast analysenreinem Zustande erhalten und die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur vollständigen Reinigung wird das Produkt mit der 500—600fachen Menge siedenden Alkohols übergossen und umkrystallisiert. Man erhält größere farblose Nadeln, die bei einer Temperatur von mehr als 300° sich zersetzen und auf Lackmuspapier sauer reagieren.

Die Verbindung ist in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien wird sie in Diguanidoxalsäure übergeführt (s. diese).

I. 0,2000 g verbrauchten 26,8 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

II. 0,2000 g verbrauchten 26,6 ccm H_2SO_4 (desgl.).

I. 0,2000 g gaben 0,2271 CO_2 und 0,0581 H_2O .

II. 0,2000 g „ 0,2288 CO_2 und 0,0595 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_2(\text{CO})_2$	Gef.	
		I	II
C	30,96	30,91	31,20
N	45,16	45,02	44,68
H	3,22	3,25	3,55

Oxalyldiguanid reagiert weder mit Oxalester noch mit Malonester, was mit der oben angegebenen Formel in Einklang steht.

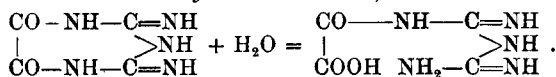
5 g Oxalyldiguanid wurden mit 50 ccm Alkohol und 5 g Oxalester auf dem Wasserbade am Rückflußkühler einige Stunden lang gekocht, das Produkt wurde durch Auswaschen mit Alkohol gereinigt und wog 4,7 g.

Der Stickstoffgehalt betrug 44,89 Proz. statt 45,16 Proz. (berechnet).

3 g Oxalyldiguanid wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol und 3,5 g Malonester mehrere Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht — es wurden 2,6 g der Oxalylverbindung erhalten.

Stickstoffgehalt = 44,86 statt 45,16 (berechnet).

Diguanidoxalsäure,



Behandelt man Oxalyldiguanid mit Säuren, so lagert sich 1 Mol. Wasser an und es entsteht Diguanidoxalsäure.

10 g Oxalyldiguanid werden durch Erwärmen in verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Erkalten schieden sich lange, dünne Nadeln aus, die abgesogen und getrocknet wurden. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 240° unter Braunfärbung und wurde aus Wasser umkrystallisiert.

0,5000 g verbrauchten 59,9 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

0,5000 g verbrauchten 60,1 ccm H_2SO_4 (desgl.).

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$	I	II
N	40,46	40,20	40,38

Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man Oxalyldiguanid mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure erwärmt.

Salze der Diguanidoxalsäure.

Diguanidoxalsäure ist eine einbasische Säure und bildet schön krystallisierbare Salze.

Natriumsalz, $\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{COONa}$. 3 g Diguanidoxalsäure wurden in heißer Natronlauge gelöst, beim Erkalten schieden sich lange, dünne Nadeln aus.

0,5000 g verbrauchten 53,6 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

	Ber. für $\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{COONa}$	Gef.
N	36,15	36,01

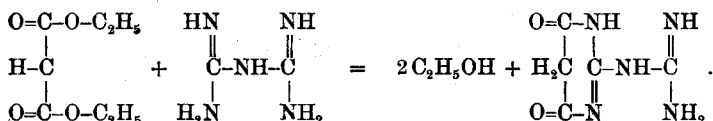
Bariumsalz, $C_2N_5H_6.CO.COOba$. Es entsteht analog wie das Natriumsalz. Mikroskopische Nadelchen, die schwer löslich sind.

0,5000 g verbrauchten 43,16 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (16 ccm = 0,00336 g N).

0,2000 g gaben 0,0967 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_2N_5H_6.CO.COOba$	Gef.
N	29,10	28,96
Ba	28,50	28,45

Malonyldiguand (2-Guanido-4,6-dioxypyrimidin),



Dasselbe entsteht beim Kochen einer absolut alkoholischen Lösung von Diguand mit Malonester unter Austritt von 2 Mol. Alkohol.

20 g Diguand werden in alkoholischer Lösung mit 35 g Malonester auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mehrere Stunden lang erhitzt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Niederschlag von mikroskopisch kleinen Nadeln aus. Zur Reinigung wurde das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Kochen mit Wasser und gegen verdünnte Säuren ist die Verbindung beständig, auf Lackmuspapier reagiert sie neutral.

I. 0,5000 g verbrauchten 61,4 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

II. 0,5000 g verbrauchten 61,6 ccm H_2SO_4 desgleichen.

0,2000 g „ 0,2588 CO_2 und 0,0744 H_2O .

	Ber. für $C_5H_7N_5O_2$	Gef.	
		I	II
N	41,42	41,26	41,39
C	35,50	—	35,30
H	4,14	—	4,16

Im Gegensatz zu Oxalyldiguand zeigt diese Verbindung keine sauren Eigenschaften, es liegt hier vielmehr eine einsäurige Base vor, die mit Säuren schön krystallisierbare Salze bildet, die sauer reagieren.

Salze.

Sulfat, $(C_5H_7N_5O_2)_2H_2SO_4$. 5 g der Malonylverbindung werden in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst, beim Erkalten scheiden sich große Nadeln aus, die aus schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser umkrystallisiert werden.

0,5000 g verbrauchten 47,5 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

0,2000 g gaben 0,1076 $BaSO_4$.

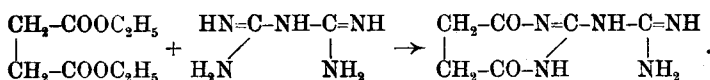
Ber. für $(C_5H_7N_5O_2)_2H_2SO_4$		Gef.
N	32,11	31,92
H_2SO_4	22,48	22,60

Chlorhydrat, $C_5H_7N_5O_2 \cdot HCl$. Entsteht analog wie das Sulfat und krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in fadenförmigen Nadeln.

0,5000 g verbrauchten 50,8 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

0,2000 g gaben 0,1386 $AgCl$.

Ber. für $C_5H_7N_5O_2 \cdot HCl$		Gef.
N	34,06	34,15
Cl	17,21	17,13

Succinyldiguanid,

Diguanid in absolut alkoholischer Lösung mit Bernsteinester längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt, reagiert nach der obigen Gleichung unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol unter Bildung von Succinyldiguanid.

Die Reaktion verläuft in diesem Sinne nur, wenn man mit einer absolut alkoholischen Lösung arbeitet. Schon Spuren von Wasser genügen, sie zu verhindern, und es entsteht das oben beschriebene bernsteinsaure Salz des Diguanids.

Ferner scheinen manchmal 2 Mol. von Diguanid mit 1 Mol. Bernsteinester zu reagieren, doch läßt sich der Körper nicht ganz rein herstellen.

Das Succinyldiguamid reagiert schwach alkalisch und bildet mit Säuren gut krystallisierende Salze. In Alkohol ist es schwer löslich, leicht in Säuren, in Schwefelsäure aber viel schwerer als in Salz- oder Salpetersäure.

0,5000 g verbrauchten 56,4 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

0,2000 g gaben 0,2914 CO_2 und 0,0885 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{N}_5\text{O}_2\text{H}_9$	Gef.
N	38,25	37,90
C	39,34	39,73
H	4,92	4,95

Salze.

Sulfat, $\text{C}_8\text{N}_5\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Wenn man Succinyldiguamid in der Hitze in Schwefelsäure löst und die Lösung erkalten läßt, so krystallisiert das Sulfat in schönen, großen Nadeln heraus.

0,5000 g verbrauchten 36,6 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

0,2000 g gaben 0,1470 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_8\text{N}_5\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Gef.
N	24,91	24,59
H_2SO_4	31,28	30,88

Das *salzsaure Salz*, $\text{C}_8\text{N}_5\text{H}_9\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$, entsteht in gleicher Weise wie das schwefelsaure Salz, nur sind die Krystalle derselben leichter löslich und nicht so schön ausgebildet.

0,5000 g verbrauchten 40,3 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

0,2000 g gaben 0,2220 AgCl .

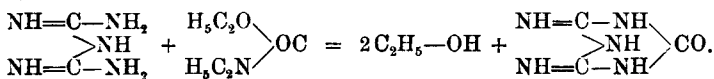
	Ber.	Gef.
N	27,34	27,08
Cl	27,69	27,43

Pikrat. Wenn man zu einer Lösung von Succinyldiguamid alkoholische Pikrinsäure gibt, so scheidet sich das Pikrat in kleinen, dünnen Nadeln aus. Man kann sie aus heißem Wasser umkrystallisieren und erhält das Produkt so in schönen, großen Nadeln, die bei 220° schmelzen.

0,5000 g gaben 40,0 ccm H_2SO_4 nach Jodlbaur (1 ccm = 0,00336 g N).

Ber. für $\text{C}_6\text{N}_5\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	Gef.
N 27,18	27,08

Synthese von Ammelin aus Diguanid und Kohlensäureester.



10 g Diguanid werden in absolutem Alkohol gelöst, am Rückflußkühler mit 13 g Kohlensäureester erhitzt, nach einiger Zeit scheidet sich Ammelin in schönen Nadelchen aus. Das in guter Ausbeute erhaltene Produkt stimmt in allen Eigenschaften mit dem auf anderem Wege¹⁾ erhaltenen Ammelin überein, es ist unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, löslich in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure usw. In konz. Ammoniak gelöst, gibt es mit ammoniakalischer Silberlösung einen pulverigen Niederschlag.²⁾

	Ber. für $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$	Gef.	
		I	II
N	55,12	54,88	55,00
C	28,34	28,18	28,10
H	3,94	4,16	4,22

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Diguanid.

Synthese von Thioammel.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff verläuft je nach den Versuchsbedingungen verschieden.

Überschüttet man Schwefelkohlenstoff mit einer wäßrigen Lösung von Diguanid, so bilden sich nach einigen Tagen an der Trennungsschicht große, rotbraune Krystalle. Der entstehende Körper ist ziemlich unbeständig, und seine wäßrige Lösung gibt mit Kupfer, Silber usw. Sulfide der betreffenden Metalle. Die Untersuchung des Körpers ist noch nicht vollständig abgeschlossen. Die Analyse stimmt ungefähr auf die Formel $\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_5\text{CS}_2$.

¹⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1828 (1890).

²⁾ Laurent, Gerhard, Berz. Jahresberichte 27, 72.

0,5000 g verbrauchten 62,2 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

0,2000 g gaben 0,5256 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_5 \cdot \text{CS}_2$	Gef.
N	40,00	40,80
S	36,57	36,10

In wesentlich anderer Weise verläuft die Reaktion, wenn man Schwefelkohlenstoff (10 g) auf Diguanid (19 g) in alkoholischer Lösung einwirken läßt. Unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff schließt sich hierbei der 1,3,5-Triazinring und es entsteht Thioammelin, welches sich nach einigen Stunden in schönen Krystallen ausgeschieden hat. Das Produkt ist sogleich ziemlich rein, es krystallisiert aus in großen, glasglänzenden Nadeln. Die Eigenschaften stimmen vollständig mit dem auf anderem Wege¹⁾ erhaltenen Thioammelin überein. Die ammoniakalische Lösung gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen pulverigen Niederschlag²⁾ etc.

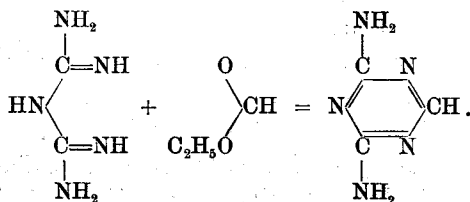
0,5000 g verbrauchten 72,2 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

0,2000 g gaben 0,3234 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_5 \cdot \text{CS}$	Gef.
N	48,95	48,52
S	22,38	22,20

Formoguanamin (1,3-Diaminotriazin).

Die absolut alkoholische Lösung von Diguanid wird mit der berechneten Menge Ameisensäureester am Rückflußkühler erhitzt. Dabei bildet sich Formoguanamin nach der Gleichung:



Diguanid + Ameisensäure = Formoguanamin

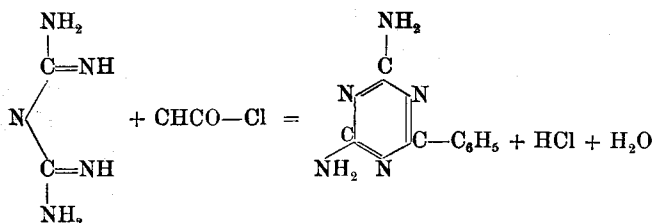
¹⁾ Rathke, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3160 (1885); 20, 1059 (1887).

²⁾ Ponomarew, Ber. d. russ. chem. Ges. 8, 217.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind bereits in der Literatur beschrieben.¹⁾

	Ber. für $C_8H_5N_5$	Gef.
N	63,06	62,88
C	32,43	32,20
H	4,51	4,64
	Ber. für $C_8H_5N_5HCl$	Gef.
N	47,45	47,22
Cl	24,04	23,80

Phenylguanamin (1-Phenyl-3,5-diaminotriazin),



Wenn man Diguanidsulfat in überschüssiger Natronlauge löst und die Lösung in einen Scheidetrichter bringt und hier unter beständigem Schütteln in kleinen Mengen Benzoylchlorid hinzufügt, so bildet sich unter Austritt von Salzsäure und Wasser Phenylguanamin. Die Substanz fällt in dünnen Nadeln aus, läßt sich aber, aus Wasser umkrystallisiert, in schönen, großen Prismen erhalten, die bei 222° scharf schmelzen.

I. 0,2002 g gaben 0,4212 CO_2 und 0,0886 H_2O .

0,5000 g „ 55,2 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

II. 0,20002 g gaben 0,4226 CO_2 und 0,0892 H_2O .

0,5000 g verbrauchten 55,2 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

	Ber. für $C_8N_5H_9$	Gef.	
		I	II
C	57,75	57,43	57,62
H	4,81	4,96	5,04
N	37,43	37,10	37,30

¹⁾ Bamberger und Dieckmann, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 539 (1892); Nencki, ebenda 7, 1584 (1874).

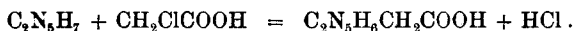
In eine gekühlte Mischung von konz. Schwefel- und Salpetersäure eingetragen, läßt sie sich leicht nitrieren.

Mit Pikrinsäure erhält man ein schwer lösliches Pikrat, das bei 228° schmilzt.

0,5000 g verbrauchten 39,8 ccm H_2SO_4 nach Jodlbaur (1 ccm = 0,00336 g N).

	Ber.	Gef.
N	27,05	26,74

Diguanidoessigsäure,



Wenn man Diguanid in absolutem Alkohol mit Monochloressigsäure erhitzt, so entsteht das Chlorhydrat der Diguanidoessigsäure, das aus Ammoniak umkrystallisiert die freie Säure gibt. Sie krystallisiert aus Alkohol und Wasser in schönen, langen Nadeln, die sich außerordentlich leicht in Wasser lösen, in Alkohol aber etwas schwerer. Sie reagiert schwach alkalisch und gibt mit Säuren wie mit Basen Salze.

0,1017 g gaben 34,6 ccm Stickgas bei 15° und 766 mm Druck.
0,2255 g „ 0,2486 CO_2 und 0,1150 H_2O .

	Ber. für $C_2N_5H_6CH_2COOH$	Gef.
N	40,30	40,20
C	30,20	30,00
H	5,66	5,74

Salze.

Chlorhydrat, $C_2N_5H_6CH_2COOH.Cl$. Wird Diguanidoessigsäure in der Hitze in Salzsäure gelöst, so scheiden sich, wenn die Lösung genügend konzentriert war, beim Erkalten lange Säulen des Chlorhydrates aus.

0,5000 g verbrauchten 53,0 ccm H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 ccm = 0,00336 g N).

0,2000 g gaben 0,1965 CO_2 und 0,1080 H_2O .

0,2000 g „ 0,1448 AgCl.

	Ber. für $C_2N_5H_6CH_2COOH.HCl$	Gef.
N	35,81	35,62
C	24,55	24,14
H	5,12	5,44
Cl	18,14	17,89

Natriumsalz, $C_2N_5H_6CH_2COONa$. Wenn man Diguano-essigsäure mit Kali oder Natronlauge behandelt, bekommt man die entsprechenden Salze in gut ausgebildeten, leicht löslichen Krystallen.

0,2000 g verbrauchten 58,1 cem H_2SO_4 nach Kjeldahl (1 cem = 0,00336 g N).

0,2000 g gaben 0,06359 NaCl.

Ber. für $C_2N_5H_6CH_2COONa$		Gef.
N	38,67	39,04
Na	12,71	12,62

Pikrat. Aus wäßriger oder alkoholischer Lösung der Diguano-essigsäure fällt Pikrinsäure ein goldgelbes Pikrat, welches sehr schwer löslich ist und bei 202° schmilzt.

0,5000 g verbrauchten 42,5 cem H_2SO_4 nach Jodlbaur (1 cem = 0,00336 g N).

Ber. für $C_2N_5H_7CH_2COOH:C_6H_3N_3O_7$		Gef.
N	28,87	28,56

Über Triphenylmethyl;

von *M. Gomberg* und *L. H. Cone*.

XIX. Mitteilung:

Zur Kenntnis der Chinocarboniumsalze.

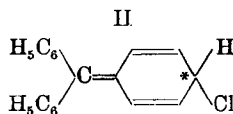
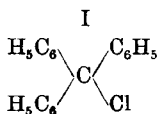
[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Ann Arbor, Michigan.]

(Eingelaufen am 27. August 1910.)

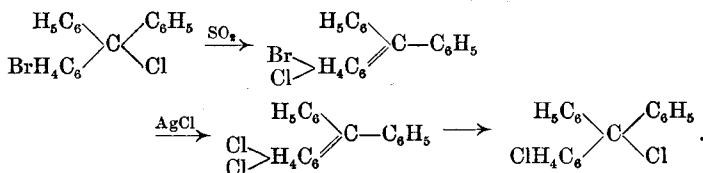
Es hat sich gezeigt,¹⁾ daß Triphenylcarbinol-haloide, -sulfate und wahrscheinlich noch andere ähnliche Derivate in zwei tautomeren Formen existieren können: der ben-

¹⁾ Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1847 (1907); **42**, 406 (1909).

zoiden farblosen und esterähnlichen (I) und der chinoiden gefärbten und salzartigen (II).



Der Beweis für die chinoiden Konstitution der gefärbten Salze wird durch die Tatsache erbracht, daß sich in solchen Salzen ein Benzolkern so abnorm verhält, daß dies unverkennbar auf einen Übergang des Kernes vom aromatischen zum aliphatischen Charakter hinweist. So tauscht p-Bromtriphenylcarbinol, in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst, bei der Behandlung mit Silberchlorid bei Zimmertemperatur sein Brom leicht gegen Chlor aus. Eine ähnliche Reaktion tritt ferner ein, wenn Tri-p-bromtriphenylmethylsulfat (dargestellt aus dem Chlorid durch Behandeln mit Silbersulfat) mit einem Überschuß von Silbersulfat in Benzol oder Methylsulfat als Lösungsmittel behandelt wird. Diese Reaktionen werden wie folgt ausgedrückt:



Der salzartige Charakter dieser Chinocarboniumsalze wird von dem dreiwertigen Kohlenstoffatom bedingt insofern es überhaupt möglich ist, die basische Natur eines komplexen Salzes auf ein einziges Atom eines Moleküls zurückzuführen. Die Analogie in Konstitution und chemischem Verhalten zwischen den Triphenylmethanderivaten einerseits und den Xanthenolen, Acridolen usw. andererseits weisen darauf hin, daß vielleicht einige der anderen „onium“-Salze gleichfalls Chinocarboniumsalze sind.

Die verschiedentlichen „onium“-Salze, mit welchen sich die vorliegende Abhandlung befaßt, können in zwei

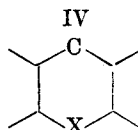
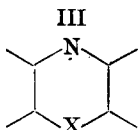
große Klassen eingeteilt werden, ausgehend von der Zusammensetzung des zentralen Ringsystems, das im wesentlichen dem Molekül seine basischen Eigenschaften verleiht.

A. *Azon-onium*-Verbindungen, enthaltend Gruppe III (X = N, S oder O), von denen sich herleiten die Salze:

1. Azoniumsalze (X=N). 2. Azthioniumsalze (X=S). 3. Azoxoniumsalze (X = O).

B. *Carbon-onium*-Verbindungen mit der Gruppierung IV, von denen sich herleiten:

4. Carbazoniumsalze oder Acridine (X = N). 5. Carbothioniumsalze (X = S). 6. Carboxoniumsalze (X = O).



Es ist bekannt, daß im Allgemeinverhalten dieser sechs Körperklassen eine Ähnlichkeit besteht und daß sie alle fähig sind, mit Säuren Salze zu bilden.

Wenn Kehrman, ausgehend von seiner wichtigen und ausführlichen Arbeit über die Azinfarbstoffe, zu dem Schluß kommt, daß die Konstitution der letzteren diejenige der Azoniumsalze ist, so erscheint es natürlich, eine ähnliche Konstitution den Salzen der anderen fünf Klassen zuzuschreiben. Andere Belege, welche gleichzeitig für diese Auffassung Bedeutung haben, waren die Arbeiten von Collie und Tickle über Dimethylpyron, von Werner über die Carboxoniumsalze, und diejenigen von Baeyer und Villiger über die Basizität des Sauerstoffs überhaupt; aber nicht ein einziges Mal wurde dabei ein exakter experimenteller Beweis zwingenden Charakters geführt, welcher tatsächlich die chinoide Struktur des zentralen oder eines der anderen Ringsysteme bewies, im Gegensatz zu der nichtchinoiden Struktur der anderen Ringsysteme im Molekül.

Hinsichtlich des chinoiden Charakters der Triphenyl-

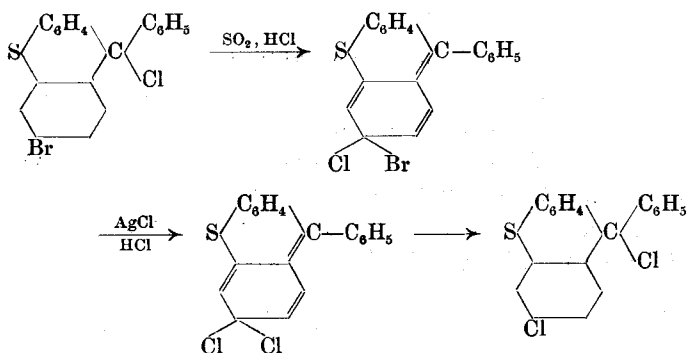
carbinolsalze wiesen die experimentellen Tatsachen direkt darauf hin, daß ein Ring darin Funktionen annimmt, die verschieden sind von denen der anderen beiden Ringe. Gomberg¹⁾ und Cone haben die gleichen Untersuchungsmethoden auf die sogenannten Oxoniumsalze der Xanthenole und Pyranole ausgedehnt und sind zu dem Schluß gelangt, daß diese in der Tat in zwei Formen, der farblosen benzoiden und der gefärbten chinoiden Form existieren und daß diese gefärbten Salze richtige Chinocarboniumsalze sind und zwar von viel größerer Beständigkeit wie diejenigen des Triphenylcarbinols. Beim Vergleich dieser Xanthenolcarboniumsalze mit denen des N-Phenylacridols schien letzteres in allen hauptsächlichen Reaktionen den ersteren auffallend ähnlich zu sein, und deshalb mußten vorläufig die Acridolsalze ebenfalls als Chinocarboniumsalze bezeichnet werden, da der Brückennickstoff dem Molekül eine viel größere Existenzfähigkeit verleiht als der Brückensauerstoff. Wir haben seither die einfachen Xanthidrol- und Carbothioniumsalze untersucht, und wir müssen notwendigerweise auf Grund gleichartiger Überlegungen diese Verbindungen ebenfalls als fähig bezeichnen Chinocarboniumsalze zu geben. Die Azononiumsalze sollen demnächst untersucht werden. Wir fanden, daß Diphenoxanthidrol weniger zur Tautomerisation neigt, als die Arylxanthenole. Im festen Zustand existiert es nur als benzoides, farbloses Carbinolchlorid, und es ist unfähig ein beständiges, gefärbtes Chloridhydrochlorid zu geben. Es wird aber trotzdem durch schweflige Säure, Schwefelsäure, Metallhaloide usw. leicht tautomerisiert. Dinaphthoxanthidrol hingegen ähnelt in jeder Weise den Arylxanthenolen und gibt das farblose Carbinolchlorid ebenso wie ein außerordentlich beständiges, intensiv gefärbtes Chloridhydrochlorid.

Daraus läßt sich ersehen, daß Diphenoxanthidrol, obwohl ein Diphenylmethanderivat, sich infolge der Sauer-

¹⁾ Diese *Annalen* **370**, 142 (1909).

stoffbrücke wie ein Triarylcannabinol verhält, während Dinaphthoxanthrydrol, infolge der Sauerstoffbrücke und der beiden Naphthalingruppen alle Eigentümlichkeiten eines Arylxanthenols zeigt.

Hinsichtlich der Thioxanthenole wurde gefunden, daß sie in all ihren charakteristischen Reaktionen völlig analog den Xanthenolen selbst sind. Sie geben farblose und gefärbte Monochloride, geben Salzsäureanlagerungsprodukte usw. 4-Bromthioxanthenol reagiert sehr leicht mit Silberchlorid.



Übersicht.

- I. Xanthydrole: 1. Diphenoxanthrydrol; 2. Dinaphthoxanthrydrol.
- II. Thioxanthonderivate: 1. Thioxanthenol; 2. 4-Bromthioxanthenol.
- III. Einige Anwendungen der Chinocarboniumtheorie.
- IV. Die Konstitution der Dimethylpyronsalze.
 1. Hydrohaloide des Dimethylpyrons, Benzo- γ -pyrons und Xanthon.
 2. Hydrohaloide von Aldehyden und Ketonen.
 3. Hydrohaloide von Phenolen.

I. Xanthydrole.

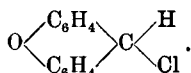
Wir haben hier nur die beiden einfachen Xanthydrole — Diphenoxanthrydrol und Dinaphthoxanthrydrol —

untersucht, deren Salzbildung schon häufig in der Literatur erwähnt wurde.

1. Diphenoxanthydrol.

Dieser Körper wurde aus Xanthon hergestellt nach der Methode von R. Meyer.¹⁾ Er kann umkrystallisiert werden aus Äther, in dem er leicht löslich ist. Die Lösung muß sofort filtriert werden, weil das gelöste Hydrol sich rasch mit Krystalläther in großen, durchsichtigen Krystallen abzuscheiden beginnt und dann nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen ist. Ob es Oxyd enthält, haben wir nicht untersucht. Die folgende Methode gab uns reines Hydrol. Das durch Reduktion mit Zinkstaub und Fällern aus Alkohol erhaltene Rohprodukt wurde sorgfältig im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, in wenig reinem Aceton gelöst und nach dem Filtrieren mit Petroläther versetzt. Das Xanthydrol schied sich oxydfrei in schönen, weißen Nadeln ab.

Xanthydrolchlorid,



Werner,²⁾ der zuerst die Einwirkung von Säuren auf Xanthydrol untersuchte, konnte kein festes, reines Chlorid erhalten, aber er stellte aus seiner gefärbten Lösung in Säuren das Ferrichloriddoppelsalz und das Perbromid dar; er nahm an, daß das Chlorid in reinem Zustand gefärbt sein würde. Das Chlorid kann nun rein und zwar farblos erhalten werden, ist aber nicht sehr beständig. Reines Xanthydrol und absolut trockne Reagenzien sind die wesentlichen Bedingungen zu seiner Darstellung, und selbst dann enthält das Chlorid oft weniger Chlor wie berechnet. Wir haben es aus verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt, aus absolutem

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1276 (1893).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3300 (1901).

Äther, Petroläther und Benzol, und haben gefunden, daß absoluter Äther vorzuziehen ist. Man löst das Hydrol (etwa 1—2 g) in absolutem Äther, fügt Chlorcalcium hinzu und leitet trockne Salzsäure in die Lösung ein. Eine geringe Menge grüner Flocken setzt sich auf dem Chlorcalcium ab. Die klare ätherische Lösung wird, nachdem sie sorgfältig über frischem Chlorcalcium getrocknet ist, rasch dekantiert, oder besser unter Luftabschluß in ein kleines Gefäß abgehebert und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Oft scheidet sich das Hydrochlorid schon hierbei in langen, farblosen Nadeln ab. Es ist nicht ratsam, die Krystalle abzufiltrieren, da die geringste Berührung mit gewöhnlicher Luft, solange sie feucht sind, Hydrolyse und Färbung verursacht. Wir raten, die ätherische Lösung bis zur beginnenden Krystallisation zu konzentrieren, sodann rasch in ein kleines Becherglas zu gießen und über Schwefelsäure in den Exsiccator zu stellen. Der Äther wird völlig im Vakuum verjagt; der trockne Rückstand besteht aus langen, weißen Nadeln. Öfters jedoch zeigt die Oberfläche der Krystalle einen Anflug einer grünen Kruste, die mechanisch von den farblosen Nadeln getrennt werden kann. Die Krystalle werden mit Petroläther gewaschen, aber sehr vorsichtig, da das Chlorid in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslich ist. Wir geben hier einige Analysen von so erhaltenem Chlorid.

I.	0,2900 g (aus Petroläther) verbrauchten	12,0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO ₃ .
II.	0,3365 g („ „)	„ 12,9 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO ₃ .
III.	0,3370 g („ absol. Äther)	„ 15,5 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO ₃ .

	Ber. für C ₁₃ H ₉ OCl	I	II	III
Cl	16,38	14,67	13,59	16,30

Das Chlorid ist, wie bemerkt, völlig farblos und hält sich rein und trocken geraume Zeit. Nach einiger Zeit färbt es sich grün oder rot. Es schmilzt gewöhnlich zwischen 68—70°, in sehr reinem Zustand sintert es bei 71° und schmilzt zwischen 73—75° zu einer

klaren, gelben Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen färbt es sich dunkel, beginnt Salzsäure zu entwickeln, und zwischen 170—175° ist die Salzsäureentwicklung sehr lebhaft. Im Gegensatz zu den Arylxanthenolchloriden gibt dieses Chlorid kein beständiges, krystallisierbares chinoides Chloridhydrochlorid. In einer Atmosphäre von Salzsäuregas färbt es sich oberflächlich dunkelgrün, die Gewichtszunahme ist aber äußerst gering. In reiner konz. Salzsäure löst es sich gefärbt auf.

Einwirkung von Wärme auf das Chlorid.

Eine Probe von reinem Xanthidolchlorid wurde, in Xylol gelöst, mit einem trocknen Luftstrom behandelt. Zwischen 50 und 60° wurde etwas Salzsäure ausgetrieben (etwa 2,1 Proz.), was zweifellos von etwas Feuchtigkeit im Apparat oder Lösungsmittel verursacht war. Beim weiteren Erhitzen wurde keine Salzsäure mehr erhalten bis zum Siedepunkt des Xylols, bei dem noch 12,60 Proz. Salzsäure ausgetrieben wurden. In Summa 14,7 Proz., ber. 16,38 Proz. Das Xylol wurde abdestilliert und der Rückstand in Nitrobenzol gelöst. Beim Erhitzen dieser Lösung wurde noch weitere Salzsäure ausgetrieben. Ob sich bei dieser Reaktion Dixanthylen bildet, wurde nicht festgestellt.

Doppelsalze mit Metallhaloiden.

Bei der Darstellung der Doppelsalze ist es nicht notwendig, von dem festen Xanthidolchlorid auszugehen. Die ätherische Lösung des Carbinols wird mit Salzsäuregas behandelt, sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet und dann, um ein Übermaß von Salzsäure zu vermeiden, auf ein kleines Volumen eingeeengt. Nun wird mehr Äther hinzugegeben, und diese völlig farblose Lösung gibt durch Anlagerung von Metallhaloiden die gefärbten Salze.

Das Zinkchloriddoppelsalz wurde erhalten, indem zu der ätherischen Lösung des Chlorides eine verdünnte Lösung von Chlorzink in dem nämlichen Lösungsmittel gegeben wurde. Jeder Tropfen Metallsalz erzeugt einen

flockigen, gelben Niederschlag. Die Lösung blieb stehen, bis das Doppelsalz körnig geworden war; dann wurde es filtriert und mit Äther gewaschen.

0,4196 g gaben 0,9550 ZnO u. verbrauchten 35,6 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₉ OCl ₂ ZnCl ₂	Gef.
Zn	18,53	18,28
Cl ₃	30,15	30,09

Das *Eisenchloriddoppelsalz* wurde von Werner aus einer gefärbten Lösung des Xanthydrols in salzsäurehaltigem Eisessig hergestellt. Wir erhielten es aus einer ätherischen Lösung des farblosen Carbinolchlorides. Schmelzp. 193°.

0,6977 g gaben 0,1483 Fe₂O₃ u. verbrauchten 74,0 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₉ OClFeCl ₃	Gef.
Fe	14,74	14,87
Cl ₄	37,44	37,61

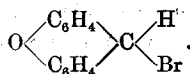
Perjodid des Xanthydrolchlorides. Zu einer Benzollösung des Chlorides wird eine Jodlösung im gleichen Lösungsmittel portionsweise zugegeben. Nach der Zugabe eines Viertels des Jods wird der ursprünglich zähe Niederschlag krystallinisch. Man gibt den Rest des Jods zu und läßt stehen. So erhält man prächtige, dunkelblaue Krystalle vom Schmelzp. 90°. Zur Analyse wurde in einem Teil der Gehalt an Jod durch Titration mit Thiosulfat ermittelt, in einem anderen Teil wurde das Gesamthalogen nach Reduktion mit schwefliger Säure mit Silbernitrat titriert.

0,2383 g verbrauchten 13,2 ccm $\frac{n}{10}$ -Na₂S₂O₃.

0,2415 g „ 16,4 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₉ OCl ₂ J ₄	Gef.
J ₄	70,10	71,17
Cl	4,90	4,53

Xanthydrolbromid,



Wir hatten in der Arylxanthenolreihe Anzeichen dafür, daß die Bromide mehr Neigung haben, sich um-

zulagern, als die Chloride, und man durfte erwarten, daß sich Bromide würden beobachten lassen, welche in der Chinocarboniumform auch bei Abwesenheit eines Überschlusses von Bromwasserstoff beständig sein würden.

Aber sogar ein Überschuß von Bromwasserstoff gibt mit dem Diphenoxanthydrol lediglich das normale farblose benzoide Bromid. Das Xanthydrolbromid ist sehr viel beständiger als das entsprechende Chlorid, und seine Darstellung ist beträchtlich leichter.

Das Bromid kann hergestellt werden aus Petroläther, Benzol oder Äther als Lösungsmittel. Wir ziehen die beiden ersten vor, besonders Benzol. Eine Lösung von Hydrol in einem der beiden Lösungsmittel wird nach Zugabe von etwas Calciumbromid mit trockenem Bromwasserstoffgas gesättigt und einige Stunden stehen gelassen. Das Calciumbromid überzieht sich mit einer geringen Menge eines amorphen, rötlichen Niederschlages, während die Lösung gelb bleibt, wahrscheinlich wegen der Bildung von etwas chinoidem Diphenoxanthydrolbromid-hydrobromid, welches in Lösung bleibt. Die Lösung wird vom Calciumbromid abgegossen und im trocknen Luftstrom bei 30—60° eingengt. In dem Maß, als die überschüssige Säure ausgetrieben wird, verliert die Lösung ihre Färbung und wird schließlich farblos. Das Bromid krystallisiert in langen, farblosen Nadeln entweder direkt aus der konz. Petrolätherlösung oder auf Zugabe von Petroläther aus der Benzollösung. Es muß filtriert und mit kaltem Petroläther gewaschen werden und soll möglichst wenig mit feuchter Luft in Berührung gebracht werden. Wir geben weiter unten die Analyse von drei Präparaten. Nr. I und II wurden jeweils aus $\frac{1}{2}$ g Xanthydrol in Petroläther bzw. Benzol dargestellt. Nr. III wurde aus 3 g Xanthydrol in einer kleinen Drechselschen Waschflasche dargestellt und unter Benutzung des Apparates aufgearbeitet, der uns bei der Darstellung des Triphenylmethyls¹⁾ solche her-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2033 (1904).

vorragende Dienste geleistet hatte. Mit Hilfe dieses Apparates war es möglich, das Benzol abzudestillieren, den Rückstand aus Äther umzukrystallisieren, das Bromid zu filtrieren, waschen und trocknen, ohne es feuchter Luft auszusetzen.

I.	0,3190 g	verbrauchten	11,6 ccm	$\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .
II.	0,3940 g	„	14,0 ccm	$\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .
III.	0,3460 g	„	13,1 ccm	$\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .

	Ber. für	Gef.		
	C ₁₃ H ₉ O.Br	I	II	III
Br	30,62	29,06	28,40	30,27

Frisch dargestellt ist das Bromid farblos, färbt sich aber beim Aufbewahren gelb. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther. Schmelzp. 88 — 90°. Wie das Phenoxanthidrolchlorid gibt es sein Halogen an molekulares Silber ab, aber es entsteht hierbei kein dem Triphenylmethyl ähnlicher Körper; ob Dixanthylen bei dieser Reaktion entsteht, wurde noch nicht nachgewiesen.

Das *Zinkbromiddoppelsalz* wurde erhalten durch die Behandlung einer farblosen Bromidlösung mit Zinkbromid in Essigesterlösung. Der gelbe Niederschlag, welcher sofort nach Zugabe des Metallsalzes entsteht, wandelt sich beim Stehen in feine, orangegelbe Krystalle um.

0,2825 g gaben 0,0473 ZnO u.verbrauchten 17,5 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₉ OBr.ZnBr ₂	Gef.
Zn	13,44	13,45
Br ₃	49,31	49,51

Xanthidrolbromid-perbromid. Werner erhielt diesen Körper durch Zugabe von Brom zu der gelben Lösung von Xanthidrol in bromwasserstoffhaltiger Essigsäure. Wir stellten ihn dar durch Zugabe von Brom in Schwefelkohlenstoff zu der farblosen Lösung von Xanthidrolbromid im nämlichen Lösungsmittel.

0,4686 g verbrauchten 22,6 ccm $\frac{n}{10}$ -Na₂S₂O₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₉ OBr.Br ₂ .	Gef.
Br ₂	37,98	38,51

Xanthidrolbromid-perjodid. Dunkelblaue Nadeln, die

in quantitativer Ausbeute bei der Zugabe einer benzolischen Jodlösung zu Xanthhydrolbromidlösung erhalten werden. Nach der Analyse scheint es zwischen 4 und 6 Atomen „Perjod“ zu enthalten.

Perchlorate.

Der eine von uns hat vor 3 Jahren¹⁾ gefunden, daß gefärbte Salze des Triphenylcarbinols bei der Einwirkung von Silberperchlorat auf Triphenylcarbinolchlorid entstehen. 2 Jahre später²⁾ wurden von uns Methoden ausgearbeitet, durch welche man diese und andere organische Perchlorate leicht in reinem, krystallisiertem Zustande erhalten konnte. Von der Perchlorsäure als allgemeinem Reagens auf alle Arten von Basen wurde in unserem Laboratorium ausgedehnter Gebrauch gemacht, und so wurde es als besonders nützlich zur Fällung von Alkaloiden gefunden. Mit ihrer Hilfe kann leicht Strychnin von Brucin, Berberin von Hydrastin usw. getrennt werden. Wir empfehlen sie als allgemeines Reagens für die Alkaloide. Hofmann³⁾ gibt an, daß auch er die Perchlorsäure als allgemein anwendbar gefunden hat.

Nicht allein Xanthydrol, sondern auch Xanthon gibt mit Perchlorsäure eine Verbindung. Dieselbe ist ganz hellgelb gefärbt, so hell, daß sie frisch dargestellt fast farblos aussieht. Xanthydrol hingegen gibt ein intensiv gefärbtes dunkelrotes Perchlorat.

Xanthonperchlorat wurde zuerst von Hofmann, Metzler und Lecher⁴⁾ beschrieben, die es mit Tetrachloräthan als Lösungsmittel darstellten. Wir erhielten es nach der Methode, die wir mit gutem Erfolg bereits bei der Darstellung einer Reihe von leicht hydrolysierbaren Salzen der Perchlorsäure verwendet hatten. 1,5 g Xanthon wurden in 20 ccm Nitrobenzol in einem Frak-

¹⁾ Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1867 (1907).

²⁾ Diese Annalen **370**, 142 (1909).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4856 (1909); **43**, 178, 183, 1080 (1910).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 179 (1910).

tionierkölblehen gelöst und mit 0,3 ccm Perchlorsäure, etwas weniger als berechnet, versetzt. Das Kölblehen wurde mit einer guten Saugpumpe verbunden, auf 100° erhitzt und ein langsamer Luftstrom durch die Lösung geleitet, bis alles Wasser entfernt war. Zu der noch warmen Lösung wurden etwa 40 ccm Benzol hinzugefügt; beim Erkalten scheidet sich das Perchlorat in hellgelben Krystallen ab. Das Salz ist sehr hygroskopisch und muß unter peinlichstem Ausschluß feuchter Luft filtriert werden.

0,4160 g verbrauchten 14 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

	Ber. für $C_{18}H_8O_2 \cdot HClO_4$	Gef.
ClO_4	33,89	33,81

Xanthhydropchlorat wurde dargestellt in der nämlichen Weise wie Xanthonperchlorat. Sehr schöne dunkelrote Krystalle, die ein wenig beständiger gegen Hydrolyse sind als Xanthonperchlorat. Schmelzp. 208 bis 209°.

0,2730 g verbrauchten 9,6 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

	Ber. für $C_{18}H_8O \cdot ClO_4$	Gef.
ClO_4	35,47	35,00

2. Dinaphthoxanthhydrol.

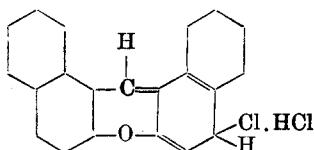
Dinaphthoxanthhydrol und seine zahlreichen Derivate waren der Gegenstand eingehender Untersuchungen von M. R. Fosse.¹⁾ Das Xanthen wurde nicht, wie Fosse angibt, in einer Operation aus β -Naphthol und Trioxy-methylen hergestellt, sondern wir erhielten sehr viel günstigere Ausbeuten, wenn wir reines Dinaphtholmethan²⁾ mit Eisessig in einem Strom Salzsäure zum Sieden erhitzen. Wir stellten das Hydrol für unsere Zwecke dar nach der Methode von Fosse, indem wir das Bromid des Dinaphthoxanthens mit Alkali behandelten. Das nämliche Hydrol erhielten wir übereinstimmend mit Fosse

¹⁾ Bull. de Soc. chim. 27, 496 (1902); Ann. d. chim. et d. phys. 2, 233 (1904).

²⁾ Manasse, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2412 (1893).

bei der Einwirkung von Chloroform auf β -Naphthol. Hierbei bildete sich jedoch viel Anhydrid oder Oxyd des Hydrols, $[\text{O}:(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2:\text{CH}]_2\text{O}$, welches ebenfalls ein gutes Ausgangsmaterial zur Darstellung der Salze sowie des Hydrols selbst darstellt.

Dinaphthochinoxanthidolchlorid-hydrochlorid,



Beide, Rousseau¹⁾ und Fosse,²⁾ haben unzweifelhaft diesen Körper in den Händen gehabt, als sie das Hydrol mit Salzsäure im Einschlußrohr erhitzen oder mit konz. Salzsäure kochten. Wir sind sehr zweifelhaft, ob man das Chlorid, wie die Autoren es angeben, wirklich in einer Krystallwasser enthaltenden Form bekommen kann.

1 g Hydrol, in Benzol gelöst, wird mit wenigen Tropfen Acetylchlorid versetzt und mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt. Das Chlorid-hydrochlorid scheidet sich sofort in Form langer, dunkelroter Nadeln ab; das bei der Reaktion entstehende Wasser wird durch das Acetylchlorid zersetzt. Der gleiche Körper kann aus dem Oxyd erhalten werden. Das letztere wird in wenig kochendem Chloroform suspendiert, Acetylchlorid bis zur völligen Lösung zugegeben und die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt. Man filtriert, wäscht sorgfältig mit Benzol und trocknet 15–20 Minuten im Vakuum.

I. 0,2385 g (aus Carbinol) verbrauchten 13,7 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

II. 0,2190 g (aus Oxyd) „ 11,8 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für

Gef.

C₂₁H₁₃OCl.HCl

I

II

Cl₂

20,09

20,37

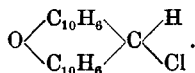
19,11

¹⁾ Ann. d. chim. Phys. [6] 28, 157 (1883).

²⁾ Bull. de Soc. chim. 27. 513 (1902).

Das Chlorid-hydrochlorid ist ein schön krystallisierter Körper vom Schmelzp. 228—229° unter Salzsäureentwicklung, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Es ist so beständig, daß es sogar in Äther als Lösungsmittel dargestellt werden kann. Die Bildung dieses gut luftbeständigen Körpers steht im Gegensatz zu der Nichtbildung des analogen Körpers aus Diphenoxanthydrol und hebt den Unterschied zwischen den beiden Xanthydrolen hervor. Das Phenonaphthoxanthydrol sollte in der Mitte zwischen den beiden genannten Körpern stehen. Hr. G. B. Britton beschäftigt sich augenblicklich im hiesigen Laboratorium mit seiner Darstellung.

Dinaphthoxanthydrolchlorid,



Wie alle anderen beschriebenen Körper dieses Typus hält das Chlorid-hydrochlorid des Dinaphthoxanthydrols die Säure recht fest zurück. Bis eine gewisse Konzentration der Säure in dem Lösungsmittel erreicht ist, ist das unlösliche Salz, das in trockenem Benzol oder Toluol suspendiert ist, zweifellos bis zu einem gewissen Grad in normales Chlorid und Salzsäure dissoziiert. Das Gleichgewicht liegt sehr nach dem unlöslichen Salz hin. Wenn nun durch die Lösung ein trockener Luftstrom geleitet und hierdurch die freie Säure entfernt wird, wandelt sich das Chlorid-hydrochlorid mehr und mehr in das normale benzoide Chlorid um, bis alles in Lösung gegangen ist. Hierbei wird gerade 1 Mol. Salzsäure ausgetrieben. Wir benutzten bei diesem Experiment Toluol. Die Säure wurde bereits bei Zimmertemperatur frei, rascher bei 100°. Das Toluol wurde dann auf ein kleines Volumen eingengt und hierbei schieden sich wenige Krystalle des Chlorids ab, die außerdem eine kleine Menge eines flockigen Körpers niederrissen. Die farblose Lösung wurde rasch in ein Gefäß mit Petroläther ausgehebert.

Das Chlorid schied sich in langen, weißen Nadeln ab. Diese wurden filtriert, gewaschen und unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln gegen Hydrolyse getrocknet.

0,2068 g verbrauchten 6,5 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₃ OCl	Gef.
Cl	11,20	11,14

Dieses Chlorid ist sehr viel beständiger als das Diphenoxanthydrochlorid und kann lange Zeit ohne Anzeichen von Zersetzung aufbewahrt werden. Es kann aus Benzol, Petroläther oder Äther umkrystallisiert werden. Schmelzp. 205—206°.

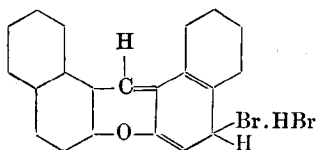
Das Zinkchloriddoppelsalz wurde bei der Zugabe von Zinkchlorid in absolutem Essigester zu der farblosen Chloridlösung im nämlichen Lösungsmittel in quantitativer Ausbeute als eine schöne, orangerote Krystallmasse erhalten. Es ist vollkommen beständig und nicht leicht zersetzlich.

0,3650 g gaben 0,0660 ZnO u. verbrauchten 24,2 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₃ OCl ₂ .ZnCl ₂	Gef.
Zn	14,43	14,53
Cl ₂	23,49	23,51

Das Chloridperjodid bildet sich bei der Zugabe von Jod zu einer Lösung des Chlorids in Benzol. Der Analyse nach scheint es ein Chloriddijodid zu sein.

Dinaphthochinoxanthidrolbromid-hydrobromid,



Dasselbe wurde erhalten bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Hydrol in Benzol, welches einige Tropfen Acetylbromid enthielt. Die stark dunkelrote Krystallmasse erwies sich als fast unlöslich in Benzol.

0,1900 g verbrauchten 8,2 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für C ₂₁ H ₁₃ OBr.HBr		Gef.
Br ₂	36,16	34,49

Das Bromidhydrobromid ist sehr viel beständiger als das entsprechende Hydrochlorid. Das angelagerte Molekül Bromwasserstoffsäure kann aber durch Kochen mit Toluol ausgetrieben werden.

Die abgespaltene Säure wurde in Silbernitrat aufgefangen.

0,3160 g verbrauchten 6,7 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für C ₂₁ H ₁₃ OBr.HBr		Gef.
HBr	18,32	17,16

Das zugehörige *Xanthidrolbromid* selbst wurde nicht isoliert und wir können noch nicht sagen, ob es, wie das Chlorid, farblos ist oder ob es bei der Abwesenheit von Bromwasserstoff in der isomeren chinoiden Form besteht.

Das *Perchlorat* ist leicht erhältlich, wenn man Perchlorsäure zu der Lösung des Carbinols oder des Oxyds in Eisessig gibt. Die Krystalle sind leuchtend rot mit goldnem Schimmer. Das Salz ist sehr beständig, schmilzt nicht bis 260° und wird von Wasser sehr langsam zer setzt, wobei es bis zur völligen Hydrolyse Tage braucht.

0,1885 g verbrauchten 4,9 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

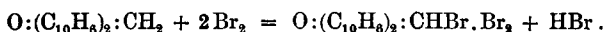
Ber. für C ₂₁ H ₁₃ O.ClO ₄		Gef.
ClO ₄	26,06	25,85

Einwirkung von Brom und Chlor auf Dinaphthoxanthen.

Wir haben die Einwirkung von Brom auf das Xanthen unter verschiedenen Bedingungen untersucht, indem wir weniger als 1 Mol., genau 1 Mol., und einen Überschuß von Brom zur Anwendung brachten. Als Lösungsmittel wurde Schwefelkohlenstoff, Eisessig und andere Lösungsmittel angewandt. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen stimmen nicht mit denen von Fosse¹⁾ überein, der zu dem Schluß kommt, daß mit molekularen Mengen des Reagens sich Dinaphthoxanthidrolbromid (das er als Oxoniumsalz anspricht) bildet, und daß nur mit einem

¹⁾ Bull. de Soc. chim. 27, 511, 518 (1902).

Überschuß von Brom dieses Oxoniumsalz außerdem noch zwei oder mehr Atome Brom aufnehmen kann. Die Tatsache, daß wir Schwefelkohlenstoff verwandten an Stelle des von ihm verwendeten Bromoforms oder Chloroforms, kann, wie wir glauben, nicht für den Unterschied in den Ergebnissen in Betracht kommen. Wir finden, daß in jedem Fall sich in beinahe quantitativer Ausbeute ein Perbromid des Xanthidrolbromids bildet, wobei Bromwasserstoff entweicht.



Die Bildung des Perbromides tritt daher ein, trotzdem auch Bromwasserstoff zugegen ist, wahrscheinlich weil dieses Perbromid beständiger und unlöslicher ist, als das Bromidhydrobromid. Es ist in der Tat ein außerordentlich beständiger Körper, der schwer sein Brom abgibt und nicht leicht hydrolysierbar ist.

1. 0,5 g Xanthen wurden in 40 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Zu der kalten Lösung wurde genau 1 Mol. Brom im nämlichen Lösungsmittel zugegeben, wobei sofort die Abscheidung des roten Perbromides beginnt, während merklich Bromwasserstoff entweicht. Die Ausbeute an trockenem Perbromid betrug 0,4888 g. Das Filtrat enthält noch unangegriffenes Xanthen und nach Zugabe von mehr Brom scheidet sich weiteres Perbromid ab.

2. 1 g Xanthen wurde in der nämlichen Weise mit 1 ccm (6 Mol.) Brom behandelt. Die Ausbeute an Perbromid betrug 1,725 g gegenüber der berechneten Menge von 1,853 g.

3. 1 g Xanthen wurde in heißem Eisessig mit 0,18 ccm Brom (genau 1 Mol.) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Erhalten Perbromid 0,719 g. Berechnet von der angenommenen Menge Brom 0,927 g.

4. 1 g Xanthen in 250 ccm heißem Eisessig wurde mit 1 ccm Brom versetzt und gab 1,715 g Perbromid.

I. 0,3190 g (aus Schwefelkohlenstoff) gaben 0,4245 AgBr.

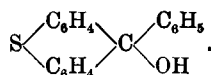
II. 0,3045 g (aus Eisessig) gaben 0,3212 AgBr.

Ber. für		Gef.	
$C_{21}H_{13}OBr \cdot Br_2$		I	II
Br ₃	46,04	46,20	44,89

Die Einwirkung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf Xanthen verläuft ganz ähnlich der Einwirkung von Brom, und es bildet sich hierbei ein rotes, unlösliches Chloridperchlorid. Das Perchlorid ist natürlich viel weniger beständig, als das entsprechende Perbromid und wir haben es nicht rein genug zur Analyse erhalten.

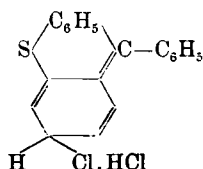
II. Thioxanthonderivate.

1. Phenylthioxanthenol,



Dieser Körper wurde bereits von Bünzly und Decker¹⁾ dargestellt. Wir haben ihre Methode folgendermaßen abgeändert: Zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol. Phenylmagnesiumbromid wurde allmählich 1 Mol. (2,1 g) feingepulvertes Thioxanthon zugegeben. Bei jeder Zugabe des Pulvers kocht die ätherische Lösung auf und das Thioxanthon geht rasch in Lösung. Nachdem alles eingetragen ist, wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde gekocht und dann in der für die Grignardsche Reaktion üblichen Weise aufgearbeitet, mit der Vorsicht, daß nur soviel Säure zugegeben wird, als nötig ist, damit das Magnesium in Lösung bleibt und das Phenolthioxanthenol nicht gelöst wird. Danach wird das überschüssige Brombenzol durch Dampfdestillation entfernt, der Rückstand in Benzol gelöst, die Lösung getrocknet, eingengt und Petroläther zugegeben. Das Thioxanthenol scheidet sich als ein fast farbloses Krystallpulver mit dem Schmelzpunkt 106° ab. In seinen anderen Eigenschaften stimmt es mit den von Bünzly und Decker beschriebenen überein.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2933 (1904).

Phenylthioxanthenchlorid-hydrochlorid,

1 g Phenylthioxanthanol wird in 3 ccm Chloroform gelöst, mit wenigen Tropfen Acetylchlorid versetzt und dann vollständig mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Die Lösung wird sofort intensiv rot. Zu der Lösung wird dann unter Rühren trockner Petroläther zugegeben, worauf sich bald Krystalle abzuschneiden beginnen; auf weiteren Petrolätherzusatz erhält man einen Brei schön schimmernder, dunkelroter Krystalle. Da sie äußerst hygroskopisch sind, müssen sie unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß filtriert werden. Sie werden am besten mit Petroläther gewaschen und rasch im Vakuum getrocknet. Sie sind dunkler gefärbt als das entsprechende Phenylxanthenchlorid, beträchtlich dunkler als Kobaltchlorid. Da das Chlorid leicht in Chloroform löslich ist, hängt die Ausbeute von der Menge Petroläther ab, mit der man die Krystalle abgeschieden hat. Sie kann leicht auf 90 Proz. gebracht werden. Eine Bestimmung des hydrolysisierbaren Halogens gab folgende Resultate:

0,1125 g verbrauchten 6,65 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für C ₁₉ H ₁₄ Cl ₂ S		Gef.
Cl	20,55	20,94

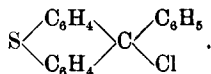
Das Molekül Salzsäure in obigem Thioxanthenchlorid-hydrochlorid ist ungefähr ebenso stark gebunden, als das in dem entsprechenden Xanthenchlorid. Im Exsiccator ist der Körper gut haltbar, aber wenn die Krystalle, in Benzol suspendiert, mit einem trocknen Luftstrom behandelt werden, wird Salzsäure abgegeben. Die gefärbten Krystalle verschwinden in etwa demselben Tempo, als Salzsäure entweicht. Dies geschieht, bis 1 Mol. Salzsäure ausgetrieben ist, wenn sie völlig ver-

schwunden sind, ist die resultierende Benzollösung beinahe farblos. Eine Bestimmung der flüchtigen Salzsäure gab folgende Resultate:

0,7720 g verbrauchten 22,3 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für C ₁₉ H ₁₈ ClS.HCl		Gef.
HCl	10,56	10,53

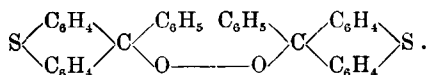
Phenylthioxanthanolchlorid,



Nachdem die Salzsäure aus dem obigen Hydrochlorid ausgetrieben war, wurde die schwach rosa gefärbte Benzollösung in einem trocknen Luftstrom fast zur Trockne gedampft und mit wenigen Kubikzentimetern sehr trocknen Petroläthers versetzt. Es scheidet sich sofort eine geringe Menge eines gefärbten, flockigen Körpers ab, und die Lösung bleibt klar und sehr schwach gelb gefärbt zurück. Nach kurzer Zeit beginnen sich durchscheinende, farblose, prismatische Krystalle an den Wänden des Gefäßes abzuscheiden. Diese Krystalle sind ihrer Gestalt nach sehr ähnlich denen des entsprechenden Phenylxanthanolchlorides. Nach der beendigten Krystallisation kann der gefärbte, flockige Körper, welcher sich zuerst ausgeschieden hatte, leicht zusammen mit der Mutterlauge abgegossen werden. Die Krystalle müssen sehr rasch mit trockenem Petroläther gewaschen und ebenso rasch in einem guten Exsiccator getrocknet werden, trotz aller Vorsichtsmaßregeln färben sie sich jedoch beim Trocknen mehr oder weniger rot. Wenn man jedoch einen trocknen Krystall zerbricht, so erweist sich sein Kern als praktisch farblos. Dieses Thioxanthanolchlorid ist unlöslich in Petroläther, hingegen bereits bei Zimmertemperatur leicht löslich in Benzol. Es beginnt zu sintern bei 110° und schmilzt bei 114—115°.

0,1833 g verbrauchten 6 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat.

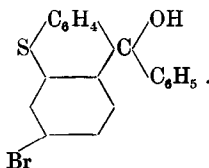
Ber. für C ₁₉ H ₁₈ ClS		Gef.
Cl	11,49	11,61
		14*

Phenylthioxanthanolperoxyd,

Die Einwirkung von molekularem Silber auf Phenylthioxanthanolchlorid verläuft völlig analog derjenigen auf Phenylxanthanolchlorid und Triphenylcarbinolchlorid. Wird molekulares Silber zu einer Benzollösung von Phenylthioxanthanolchlorid gebracht, so beginnt sofort die Bildung eines braunroten ungesättigten Körpers, analog dem Triphenylmethyl. Unter Luftabschluß ist dieser Körper unbegrenzt haltbar. Sobald die gefärbte Lösung mit Luft in Berührung kommt, verschwindet die Farbe und es bildet sich Phenylthioxanthanolperoxyd. Man läßt das Benzol freiwillig verdunsten, der Rückstand wird mit wenig Äther gewaschen, um die öligen Nebenprodukte, die sich immer mit dem Peroxyd bilden, zu entfernen. Das Peroxyd wird dann in warmem Benzol gelöst. Auf Zusatz von Petroläther scheidet es sich in farblosen, hexagonalen Prismen ab. Sein Schmelzpunkt ist etwas unscharf. Bei mäßig raschem Erhitzen beginnt es zwischen 175 und 180° zu sintern und schmilzt unter Zersetzung zwischen 187 und 188°. Zur Schwefelbestimmung wird es mit Natriumperoxyd verbrannt.

0,1591 g gaben 0,1318 BaSO₄.

	Ber. für C ₃₃ H ₁₆ O ₂ S ₂	Gef.
S	11,08	11,38

2. Phenyl-4-bromthioxanthanol,*Phenyläther der 4-Bromthiosalicylsäure.*

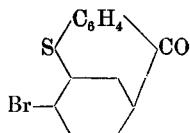
Zur Darstellung dieses Körpers gingen wir aus von der 2,4-Dibrombenzoesäure und benutzten die Methode

von Irma Goldberg¹⁾ mit einigen Abänderungen. Das trockne Calciumsalz (2,8 g = 1 Mol.) der Dibrombenzoesäure wurde mit 2 Mol. trockenem Natriumthiophenol gut vermengt, bei Gegenwart von Kupfer 10—15 Minuten auf 150—160° erhitzt. Die Reaktion, bei der sich Natriumbromid abscheidet und der *Phenyläther der 4-Bromthiosalicylsäure* sich bildet, kann plötzlich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich gehen. Es ist deshalb zweckmäßig, mit geringen Mengen zu arbeiten und allmählich zu erhitzen. Wenn sich das Gemisch durch zu heftige Reaktion zu hoch erhitzt, erhält man nur teerige Produkte. Nach der beendigten Reaktion säuert man an und destilliert das überschüssige Thiophenol mit Wasserdampf ab. Der Phenyläther wird abfiltriert, wieder in Natriumcarbonat gelöst, ausgefällt und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Produkt 1,8 g oder 60 Proz. der Theorie. Schmelzpunkt 230—231°. Brombestimmung durch Verbrennen mit Natriumperoxyd.

0,3585 g verbrauchten 11,4 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₉ O ₂ SBr	Gef.
Br	25,86	25,36

4-Bromthioxanthon,²⁾



3,1 g Phenyläther der Bromthiosalicylsäure wurden, in 15 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt. Danach wurde die Lösung gut abgekühlt und langsam Wasser zugegeben. Das abgeschiedene Bromthioxanthon wurde abfiltriert, mit Alkali gewaschen, getrocknet und aus kochendem Eisessig um-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4526 (1904).

²⁾ Über die Nomenklatur vgl. Baeyer, diese Annalen **372**, 98 (1910).

krystallisiert. Beim Abkühlen scheidet es sich rasch in kleinen, feinen, schwach gelblichen Nadeln, in Farbe ähnlich fein verteiltem Schwefel, ab. Sie sind unlöslich in Äther und Petroläther und wenig löslich in Benzol. Schmelzp. 165° . Ausbeute an reinem Produkt 2,66 g oder 90 Proz. der Theorie.

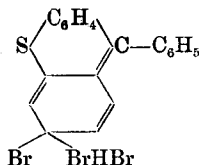
0,2319 g verbrauchten 7,95 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₈ H ₇ OSBr	Gef.
Br	27,46	27,37

Phenyl-4-bromthioxanthenol.

3 g (1 Mol.) fein gepulvertes 4-Bromthioxanthon wurden zu einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid gegeben. Der jeweiligen Zugabe folgte ein schwaches Aufkochen der ätherischen Lösung. Dann wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und in der üblichen Weise unter Vermeidung eines Säureüberschusses zersetzt. Nach der Entfernung des Brombenzols mit Wasserdampf wurde das Produkt in Benzol aufgenommen. Alle Versuche, das Xanthenol zum Krystallisieren zu bringen, mißlangen, so daß das unlösliche Bromidhydrobromid direkt dargestellt wurde, ohne das Thioxanthenol zu isolieren. Später gelang es, einige wenige Krystalle des Thioxanthenols zu erhalten, die sich aus einer besonders reinen Probe des öligen Carbinols, das über eine Woche im Exsiccator stand, abgeschieden hatten. Ihr Schmelzpunkt war sehr unscharf bei $75-80^{\circ}$.

Phenyl-4-bromchinothioxanthenol-bromid-hydrobromid,



Da das Bromthioxanthenol selbst nicht leicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde das Hydrobromid

direkt aus dem nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Rohprodukte dargestellt. Das Thioxanthenol wurde in ungefähr 5 ccm Chloroform gelöst und wenig Acetylbromid zugegeben. Sodann wurde Bromwasserstoff bis zur Sättigung in die Lösung eingeleitet. Bald beginnen sich feine, stark gefärbte Nadeln des Bromidhydrobromides aus der Lösung abzuscheiden, deren Menge durch allmähliches Zugeben von Petroläther wesentlich vergrößert werden kann. Die Krystalle wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß filtriert, mit Petroläther gewaschen und rasch im Vakuum getrocknet. Sie sind dunkelrot, dunkler als Kobaltchlorid, mit einem stark blauen Schimmer. Die Ausbeute aus 3,1 g Bromthioxanthon, das zur Grignardschen Reaktion verwendet wurde, betrug 4,5 g oder 89 Proz. der Theorie. Die Bestimmung des hydrolysierbaren Halogens ergab folgende Zahlen:

0,2264 g verbrauchten 8,7 ccm AgNO_3 .

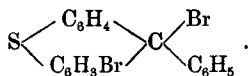
Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{SBr}_2$		Gef.
Br_2	31,16	30,71

Das Molekül Bromwasserstoffsäure wird in beträchtlichem Maße von dem Hydrobromid festgehalten, aber es kann ausgetrieben werden, wenn die krystallisierte Substanz in Benzol suspendiert und in warmer Lösung mit trockner Luft behandelt wird. Eine Bestimmung der flüchtigen Bromwasserstoffsäure ergab:

0,2440 g verbrauchten 4,6 ccm AgNO_3 .

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{SBr}_2 \cdot \text{HBr}$		Gef.
HBr	15,78	15,26

Phenyl-4-bromthioxanthenolbromid,



Die nach Vertreibung des Bromwasserstoffs zurückbleibende benzolische Lösung war immer noch etwas gefärbt. Nach dem Einengen schieden sich nach einiger Zeit schwach braunrote Krystalle des Bromides ab, die

im Innern jedoch viel weniger gefärbt waren. Diese Färbung ist wahrscheinlich auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen, da die Krystalle sich aus sehr konzentrierter Lösung abschieden und ihr Schmelzpunkt unscharf war. Sie beginnen bei 150° zu sintern und schmelzen bei 159° zu einer roten Flüssigkeit. Das hydrolyisierbare Halogen wurde bestimmt:

0,1697 g verbrauchten 3,9 ccm AgNO_3 .

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{SBr}\cdot\text{Br}$		Gef.
Br	18,50	18,37

Wenn dieses Bromthioxanthenolbromid mit molekularem Silber behandelt wird, werden $1\frac{1}{2}$ Atome Brom weggenommen. Der übrig bleibende ungesättigte Körper gibt aber an der Luft kein Peroxyd.

0,2025 g gaben 0,1308 AgBr .

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{SBr}_2$		Gef.
$1\frac{1}{2}$ Br	27,75	27,49

Dieses Verhalten des Bromthioxanthenolbromides gegen molekulares Silber stimmt völlig überein mit den monohalogensubstituierten Triphenylcarbinolhaloiden und mit dem in unserer letzten Abhandlung beschriebenen Phenyl-p-bromxanthenolbromid.

Wie dieses tauschen diese analogen Thioderivate beide ihr Carbinol und ihr Kernhalogen gegen Chlor aus, wenn sie in Benzollösung mit Silberchlorid oder mit Salzsäuregas behandelt werden. Zur quantitativen Bestimmung dieses Austauschs wurde eine abgewogene Menge des Phenyl-4-bromthioxanthenolbromides in Benzollösung mit Silberchlorid geschüttelt und dann das gebildete Silberbromid bestimmt.

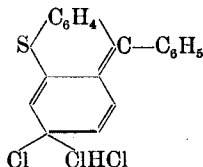
Die aus 0,3244 g erhaltene Mischung von AgBr und AgCl in Chlorgas geschmolzen verlor 0,0639 g.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{SBr}_2$		Gef.
Br_2	37,00	35,40

Bei der Behandlung des obigen Brom-bromides mit Silberchlorid oder mit Salzsäuregas bildet sich das entsprechende Chlor-chlorid. Dieses Chlorderivat wurde isoliert und untersucht. Auch das Bromthioxanthenol-

bromid-hydrobromid tauscht seine drei Bromatome beim Schütteln mit überschüssigem Silberchlorid gegen Chlor aus.

Phenyl-4-chlorchinothiozanthenolchlorid-hydrochlorid,



Dieser Körper wurde wie oben beschrieben dargestellt durch Schütteln des entsprechenden Bromderivates mit Silberchlorid oder durch Sättigung einer benzolischen Lösung des Körpers mit Salzsäuregas. Nach beendeter Reaktion wird das entstandene Chlorderivat wie folgt isoliert: Das Lösungsmittel, gewöhnlich Benzol, in welchem der Ersatz des Broms stattgefunden hat, wird abgedampft und der Rückstand in wenigen Kubikzentimetern Chloroform aufgenommen; dann gibt man einige Tropfen Acetylchlorid zu und leitet Salzsäuregas in die Lösung ein. Wenn das Chloroform völlig mit Salzsäure gesättigt ist, wird langsam unter Rühren Petroläther zugegeben, bis sich Krystalle abzuschcheiden beginnen. Hat die Krystallisation einmal begonnen, so kann man zur völligen Abscheidung des unlöslichen Chlorid-hydrochlorides mehr Petroläther zusetzen. Die Verbindung ähnelt sehr stark dem bereits beschriebenen Bromid-hydrobromid, nur ist sie etwas heller gefärbt. Sie gibt so leicht Salzsäure ab, daß man sie in einer Salzsäuregasatmosphäre trocknen muß. So dargestellt liefert sie befriedigende Analysenwerte.

0,2272 g verbrauchten 12,2 cem $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

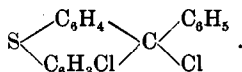
Ber. für C ₁₉ H ₁₃ SCl ₂ .Cl ₂	Gef.
Cl ₂ 18,69	18,99

Das Chlorid-hydrochlorid gibt bereits bei Zimmertemperatur sehr leicht sein Chlorwasserstoffmolekül ab, wenn ein trockner Luftstrom durch eine benzolische Suspension des Körpers geleitet wird.

0,2514 g verbrauchten 6,7 ccm n_{10} -AgNO₃.

Ber. für C ₁₉ H ₁₂ SCl ₂ ·HCl	Gef.
HCl 9,61	9,72

Phenyl-4-chlorthioxanthenolchlorid,



Dieses Chlorid befindet sich in der farblosen Lösung, die man erhält, nachdem der Chlorwasserstoff aus einer Benzollösung des Chlorid-hydrochlorides ausgetrieben ist. Es ist so leicht in allen Lösungsmitteln, sogar in Petroläther, löslich, daß wir es nicht in reiner krystallinischer Form erhalten konnten. Seine Lösungen zeigen aber die charakteristischen Reaktionen eines derartigen Körpers. Eine Lösung, welche eine bekannte Menge des Chlorides enthielt, wurde erhalten, indem man aus einer in Benzol suspendierten gewogenen Menge des Chlorid-hydrochlorides die Salzsäure austrieb. Die Lösung wurde einen Tag lang mit molekularem Silber geschüttelt. Sie zeigte eine intensiv braune Färbung, welche beim Öffnen des Gefäßes verschwand. Eine Bestimmung des herausgenommenen Chlors zeigte, daß, wie in allen anderen Fällen solcher Verbindungen, $1\frac{1}{2}$ At. Chlor herausgenommen waren.

0,2270 g gaben 0,1370 AgCl.

Ber. für C ₁₉ H ₁₂ SCl ₂	Gef.
$1\frac{1}{2}$ Cl 15,49	14,93

Phenylthioxanthenolperchlorat.

Dasselbe wurde nach der früher erwähnten Methode in Nitrobenzollösung hergestellt. Es krystallisiert in feinen, dunkelroten Tafeln, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Sie sintern von 150° an und schmelzen zwischen 195 und 210°.

0,2515 g verbrauchten 6,9 ccm n_{10} -NaOH.

Ber. für C ₁₉ H ₁₂ S·ClO ₄	Gef.
ClO ₄ 26,69	27,29

Thioxanthonperchlorat

wurde auf die nämliche Weise wie das vorige hergestellt. Durchsichtige, braune, zu Rosetten gruppierte Prismen.

0,2801 g verbrauchten 9,3 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

Ber. für $C_{13}H_9OS.ClO_4$	Gef.
ClO_4 32,14	33,35

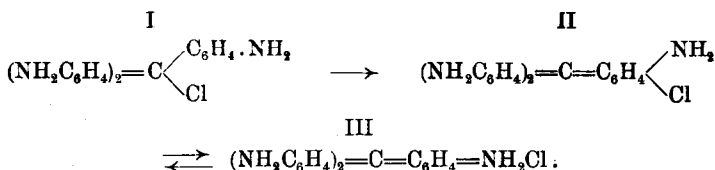
III. Einige Anwendungen der Chinocarboniumtheorie.

Die Chinocarboniumtheorie hat große Dienste geleistet als Führer bei unserer Experimentaluntersuchung, und wir wollen jetzt einige kurze Beispiele für die Anwendbarkeit dieser Theorie geben.

Wir müssen hierbei zwischen zwei verschiedenen Dingen unterscheiden: Zunächst, und hauptsächlich, die Fähigkeit in der Di- und Triphenylmethanreihe zur Umlagerung; zum andern besitzen einige dieser Körper im umgelagerten Zustand Salzcharakter. Die Tendenz zur Tautomerisierung ist größer bei den Carbinolhaloiden als bei den Carbinolen, größer bei den Bromiden als bei den Chloriden und wird sehr ausgeprägt, wenn das Carbinolhalogen durch gewisse Gruppen wie SO_4 , ClO_4 und andere Ionen von Sauerstoffsäuren, $Cl.MeCl$ ($Me = Metall$) $Cl:SO_2$, $Cl.HCl$ usw., ersetzt ist. Als verstärkende Gruppen, welche mit den Kernen verbunden die Tendenz zur Umlagerung vermehren, sollen Methyl, Amin, Hydroxyl erwähnt sein. Das Methyl übt nur einen geringen Einfluß aus, dahingegen beeinflußt Amin, Hydroxyl, außerdem 1 At. Sauerstoff oder Schwefel und vor allem Stickstoff als Brücke die Umlagerung in hervorragender Weise.

1. Im Falle des Pararosanilins könnte man schwerlich das Auftreten des benzoiden Carbinolchlorides (I) erwarten, da es sich infolge seiner vielen Aminogruppen zu dem Chinocarboniumsalz (II) umlagern muß. Da aber die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffes so viel weniger ausgeprägt sind, wie diejenigen des Stickstoffes

und der Aminogruppe, wird sich das Chinocarboniumsalz zum großen Teil, wenn nicht vollständig, in das Ammoniumsalz (III) umzulagern bestreben:



Da die Ammoniumformel für Pararosanilin die wahrscheinlichste ist, ist dieser Fall verschieden von denen der acetylierten und phenylierten Rosaniline. Beim Anilinblau z. B. kann angenommen werden, daß beide Formen, das Chinocarbonium- und das Ammoniumsalz im Gleichgewicht miteinander existieren, weil die Basizität der Aminogruppe stark vermindert ist.

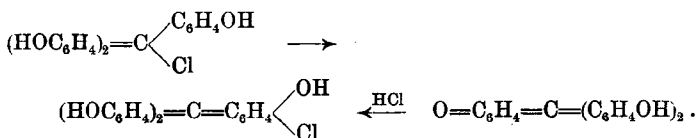
2. Was über die Aminoderivate des Triphenylcarbinols gesagt wurde, gilt gleichermaßen für die Amino-azine, -thfazine und -oxazine, nur wird hier durch die Gegenwart des Brückenelementes die Tautomerisation in jedem Falle leichter vor sich gehen können und die chinoide Form folglich die beständigere sein. Kehrmanns Schlüsse zugunsten der Oxonium- und Thioniumkonstitution dieser Farbstoffe gründen sich im wesentlichen auf die Tatsache, daß die Monoaminofarbstoffe sich als diazotierbar erwiesen. Die Chinocarboniumtheorie bietet eine sehr gute Erklärung für das Verhalten dieser komplexen Aminofarbstoffe, ohne basische Eigenschaften des Sauerstoffes oder Schwefels anzunehmen. Der Farbstoff muß in Lösung in beiden Formen existieren, wobei das Gleichgewicht sehr stark nach dem Ammoniumsalz hin liegt. Salpetrige Säure wird sodann durch die Diazotierung der Chinocarboniumform dieses Gleichgewicht stören, somit wird mehr und mehr Ammoniumsalz in das Carboniumsalz übergeführt werden, bis alles umgewandelt ist.

3. Es kann nicht in Abrede gestellt werden, daß,

wie Kehrman¹⁾ nachdrücklich behauptet, die Acridine in manchen Eigenschaften den Chinolinen ähneln. Aber ebenso, wenn nicht mehr, ähneln ihnen die Xanthenole und Thioxanthenole. Es muß deshalb fernerer Untersuchungen vorbehalten bleiben, welcher Klasse die Acridine mehr ähneln, der Chinocarboniumklasse oder den Chinolinsalzen.

Hantzschs Einwurf²⁾ gegen die Chinocarboniumkonstitution des N-Phenyl-phenylacridolchlorids gründet sich auf die Tatsache, daß die N-Methyl-phenylacridol-salze eine den Ammoniumsalzen vergleichbare molekulare Leitfähigkeit haben. Dieser Einwurf ist völlig entkräftet worden durch Kehrmanns jüngste Versuche³⁾ über die Leitfähigkeit des Chlorides des Dimethyläthers vom Fluoresceinester. Die Leitfähigkeit dieses stickstofffreien Salzes ist von derselben Größenordnung, wie die der Acridinsalze.

4. Die Anwendung der Chinocarboniumtheorie auf Sauerstoffderivate ist sehr mannigfach. Die Anhäufung so vieler Hydroxyle im p-Trioxytriphenylcarbinol führt zur augenblicklichen Umlagerung des Carbinols mit nachfolgender Abspaltung von Wasser, wobei sich Aurin bildet. Im Falle des entsprechenden Carbinolhaloides wird eine solche Wasserabspaltung der tautomeren Form etwas weniger möglich sein, die Verbindung kann beständig sein. Daher die wohlbekannte Tendenz des Aurins, sich mit Mineralsäuren zu verbinden.



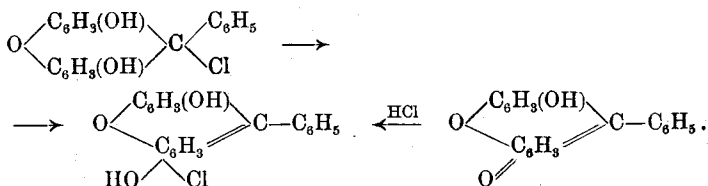
5. Phenyl-p-oxyxanthenol enthält nur ein Hydroxyl; der Brückensauerstoff bewirkt aber nichtsdestoweniger

¹⁾ Diese Annalen **372**, 315 (1910).

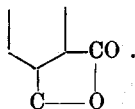
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 339 (1910).

³⁾ Diese Annalen **372**, 328 (1910).

die augenblickliche Umlagerung des Carbinols; das umgelagerte Produkt spaltet natürlich Wasser ab und gibt Phenyl-oxyfluoron. Hier, ebenso wie im Falle des Aurins, konnte erwartet werden, daß das Xanthenolhaloid in der chinoiden Form ohne sofortige Zersetzung bestehen mußte. Daher die Fähigkeit des Fluorons, sich mit Mineralsäuren zu vereinigen. Das gleiche gilt für Phenyl-p-dioxyxanthenol:

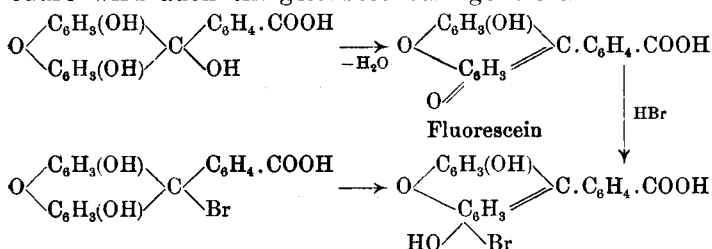


6. Die Chinocarboniumhypothese macht es möglich, vorherzusagen, daß Phenolphthalein mit Bromwasserstoff keine gefärbte Verbindung geben wird, daß Fluorescein eine derartige Verbindung durch Vereinigung mit 1 Mol. Säure geben wird, während Fluoran 2 Mol. Säure verlangt, um ein gefärbtes Salz zu bilden. Das Experiment bestätigt vollauf diese Voraussagungen. Die drei erwähnten Körper enthalten alle den Lactonring

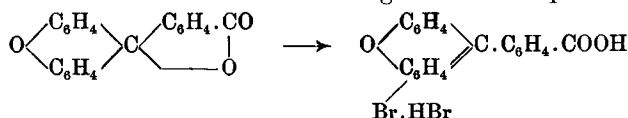


Derselbe neigt dazu, die benzoide Form der Verbindung zu befestigen und steht folglich im Gegensatz zur Tendenz des Carbinolhydroxyls, in einem der Phenylkerne eine Umlagerung in die Parastellung herbeizuführen. p-Dioxy-o-carboxytriphenylcarbinol — nur zwei Hydroxyle enthaltend — besitzt wahrscheinlich nur geringe Tendenz zur Umlagerung. Daher herrscht die Lactonform in ihrem Einfluß vor, und Phenolphthalein entsteht, gleichgültig, ob wir von einem Carbinol oder einem Carbinolhaloid ausgehen. Würde das Carbinolhaloid, welches aus der möglichen Sprengung des Lacton-

ringes entsteht, beständig genug sein, um bei niedriger Temperatur zu existieren,¹⁾ so könnte man erwarten, daß es bei der benzoiden, farblosen Form stehen bleibt. Bei Fluorescein ist der Fall abweichend. Hier haben wir den starken umlagernden Einfluß des Brückensauerstoffes, welcher zu dem der beiden Hydroxyle hinzukommt. Folglich kann man erwarten, daß die umgelagerte chinoiden Form vor der lactoiden Form entstehen würde, gleichgültig ob wir ausgehen von dem Carbinol oder dem Carbinolhaloid. Daher ist Fluorescein selbst gefärbt und durch die Vereinigung von Fluorescein mit Säure wird auch ein gefärbtes Salz geliefert.



Andererseits läßt sich erwarten, daß die hypothetische Fluoransäure, die kein Hydroxyl und nur den Brückensauerstoff besitzt, sich genau so verhält, wie die einfachen Xanthenole: ihr Carbinol so gut wie ihr normales Carbinolhaloid würde im benzoiden Zustande existieren, und folglich sollten sie beide das Lacton geben. Hingegen bei einem Überschuß von Säure wird wieder ähnlich den Xanthenolen das benzoide Bromid sich leicht zu dem chinoiden Bromid-hydrobromid umzulagern versuchen. Da das letztere unlöslich ist, geht die Reaktion bis zu Ende. Daher muß das farblose Fluoran 2 Mol. Bromwasserstoff aufnehmen und einen gefärbten Körper bilden.



¹⁾ Vgl. Meyer und Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3479 (1907).

Phenyl-4-oxyfluoronhydrobromid.

Das Oxyfluoron wurde dargestellt und gereinigt nach der Methode von Kehrman.¹⁾ Das Salz wurde dargestellt durch Behandeln einer Suspension des Fluorons in Benzol mit Bromwasserstoffgas. Es ist rot.

0,4480 g verbrauchten 12,8 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für C ₁₉ H ₁₂ O ₃ .HBr		Gef.
Br	21,66	21,95

Fluoresceinhydrobromid.

Das Hydrobromid ist von Gattermann,²⁾ Hewitt und Tervet³⁾ und auch von Baeyer⁴⁾ beschrieben worden. Es läßt sich leicht aus einer Benzolsuspension des Farbstoffes mit Bromwasserstoff darstellen. Das Bromid ist heller gefärbt als das Fluorescein selbst und dissoziiert nicht leicht, selbst nicht in kochendem Benzol, ist aber hydrolysierbar.

0,3840 g verbrauchten 8,7 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für C ₂₀ H ₁₂ O ₅ .HBr		Gef.
Br	19,36	18,12

Dimethylfluorandihydrobromid.

Hewitt und Tervet haben Salze des Dimethylfluorans mit Salpeter- und Schwefelsäure beschrieben. Eine Suspension des farblosen, fein zerriebenen Fluorans wurde mit trockenem Bromwasserstoff behandelt. Die Lösung beginnt sich mit der ersten Gasblase gelb zu färben. Das Gas wird vollständig absorbiert und das Dihydrobromid scheidet sich in glitzernden, feinen, orangefarbenen Krystallen ab. Es muß unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln gegen Feuchtigkeit filtriert und getrocknet werden.

0,4460 g verbrauchten 16,8 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für C ₂₂ H ₁₈ O ₃ .2HBr		Gef.
Br	30,12	32,63

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 873 (1909).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1135 (1899).

³⁾ Journ. chem. Soc. 81, 663 (1902).

⁴⁾ Diese Annalen 372, 107 (1910).

Die Verbindung dissoziiert leicht, so daß sie, in Benzol suspendiert, in einem trocknen Luftstrom bei Zimmertemperatur ihren gesamten Bromwasserstoff abgibt und das farblose Fluoran in der Lösung zurückbleibt.

IV. Die Konstitution der Dimethylpyrongsalze.

Bezüglich der „Oxonium“-Konstitution der Dimethylpyrongsalze glauben wir, daß eine Prüfung der Literatur niemanden zu dem Schluß zwingen wird, daß zugunsten dieser Annahme jemals irgendwelche experimentelle Beweise erbracht worden sind. Die Tatsache, daß das Dimethylpyronhydrochlorid beim Behandeln mit Phosphor-pentachlorid¹⁾ nicht die Gegenwart eines Hydroxyls erkennen läßt, ist trotz allem nur ein Beweis negativer Natur. Das Fehlen des Hydroxyls hat keine größere Bedeutung, denn die negative Reaktion des Dimethylpyrons selbst mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin kann als ein Beweis für die Abwesenheit des Carbonyls aufgefaßt werden. Die Gründe zugunsten des „Oxonium“-Charakters der Dimethylpyrongsalze sind spekulativer Natur und können in zwei Gruppen eingeteilt werden: 1. Solche Beweise, welche sich auf eine angenommene Analogie zwischen den Dimethylpyrongsalzen einerseits und den Salzen der Xanthidole, Xanthene, der Acridine, Thiazine und Azine andererseits stützt. 2. Solche Beweise, welche daher abgeleitet werden, daß man glaubt, die anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen — Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone usw. — hätten die Eigenschaft, sich mit Säuren zu verbinden. Aber seit die sogenannten Xanthoxonium- und Xanththioniumsalze nun mit gutem Recht als Carboniumsalze betrachtet werden können, hat die erste Beweisgruppe zugunsten der Oxoniumkonstitution der Dimethylpyrongsalze ihre Begründung verloren. Hinsichtlich der zweiten Gruppe von Beweisen, so hat hier eine kritische Prüfung der Literatur eine erstaunlich

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3615 (1901).

geringe Zahl von Salzen bestehen lassen, die wirklich von Alkoholen, Äthern und Phenolen als Basen abstammen. Auch das oft angeführte Beispiel $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{HCl}$ ist nicht einwandfrei geblieben.¹⁾ Die wenigen anderen „Oxoniumsalze“ dieser Art zeigen keine solch scharfen stöchiometrischen Beziehungen zwischen der „Base“ und Säure, wie es wünschenswert wäre. Überdies sind die wenigen Salze dieser Art, die von Baeyer und Villiger beschrieben worden sind, mit Hilfe komplexer Säuren, wie Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, aus Äther erhalten worden. Wenn wir also die irrige Analogie zwischen den Salzen der Pyrone und den „Xanthoniumsalzen“ verwerfen und aus unserer Betrachtung die noch unbewiesene Existenz der Äther- und Alkoholsalze ausschließen, so sind die übrig bleibenden sogenannten Oxoniumsalze Additionsprodukte von Aldehyden, Ketonen, Estern und Säuren, die alle Carbonyl enthalten. Die Resultate, zu denen Klages,²⁾ Raikow³⁾ mit Orthophosphorsäure, Baeyer und Villiger⁴⁾ mit Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, K. Meyer⁵⁾ mit Salpetersäure, Stobbe⁶⁾ mit den Chloressigsäuren und vor allem Vorländer⁷⁾ mit den einfachen Halogenwasserstoffsäuren gekommen sind, beweisen vollauf die Tatsache, daß Aldehyde und Ketone vor allem geneigt sind, sich mit Säuren zu vereinigen; und überdies zeigen die genannten Ergebnisse, daß in beinahe der größten Zahl von Fällen die stöchiometrischen Proportionen sich verhalten wie ein Molekül der Aldehyde (Ketone) zu

¹⁾ Zecchini, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **19**, 431 (1896); vgl. andererseits Mc Intosh, *Journ. Amer. chem. Soc.* **27**, 26 (1905); **30**, 1097 (1908).

²⁾ *Ber. d. d. chem. Ges.* **31**, 1298 (1898); Klages und Liekroth, ebenda **32**, 1549 (1899); Klages, ebenda **35**, 2313 (1902).

³⁾ *Chemiker-Zeitung* **1900**, 367; **1901**, 1134.

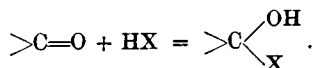
⁴⁾ *Ber. d. d. chem. Ges.* **34**, 2679, 3612 (1901); **35**, 1201 (1902).

⁵⁾ *Ber. d. d. chem. Ges.* **43**, 157 (1910).

⁶⁾ *Diese Annalen* **370**, 93 (1909).

⁷⁾ *Diese Annalen* **341**, 1 (1905).

einem Molekül Säure, was durch die Formel ausgedrückt werden kann:

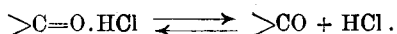


Vorländer und andere haben die wichtige Tatsache festgestellt, daß eine Anzahl gesättigter Aldehyde und Ketone, wie Chloral, Benzaldehyd, Benzophenon usw. Additionsprodukte mit einem Molekül Halogenwasserstoffsäure bilden. Wir haben diese Reaktion bestätigt und hauptsächlich darauf ausgedehnt, festzustellen: 1. bis zu welchem Grade die Additionsfähigkeit der aromatischen Aldehyde und Ketone durch die Gegenwart von Sauerstoff in der Seitenkette beeinflußt wird; 2. wie groß die relative Beständigkeit dieser Additionsprodukte im Vergleich mit denen des Dimethylpyrons unter ähnlichen Bedingungen ist. Alle unsere Experimente, ebenso wie die meisten von Vorländer wurden in absolut neutralen, nicht hydrolysierenden Lösungsmitteln ausgeführt, wie in Benzol und Petroläther, in der Absicht, den störenden Einfluß einer möglichen Hydrolyse dieser Salze auszuschließen.

Bei der Wiederholung von Vorländers Experimenten fanden wir, wie er betonte, daß eine niedere Temperatur wesentlich ist für die Darstellung der Hydrochloride in analysenreiner Form. Bei Zimmertemperatur ist die Dissoziation dieser Additionsprodukte eine recht beträchtliche und die Analyse ergab oft nur die Hälfte bis $\frac{4}{5}$ eines Salzsäuremoleküls auf ein Molekül des Aldehydes oder Ketons. Unter gewissen Umständen, wo die Chlorwasserstoffsäure nur unvollständig Verbindungen eingeht oder solche überhaupt fehlen, liefert die Bromwasserstoffsäure ganz beständige Hydrobromide, und ihre „Addendendissoziation“, wie Vorländer es so passend nennt, liegt bei beträchtlich höherer Temperatur.¹⁾

¹⁾ Selbst Triphenylamin gibt ein Salz mit Bromwasserstoffsäure (Ber. HBr 24,82. Gef. 26,42). N-Phenylacridon gibt ein Dihydrobromid und auch ein Dihydrochlorid.

Vorländers Ergebnisse und die unserigen führen zu folgenden Schlüssen: 1. Die Gegenwart eines Carbonyls allein in einer Verbindung genügt, um dieser Verbindung die Eigenschaft, sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu vereinigen, mitzuteilen. Solche einfache Verbindungen, wie Benzaldehyd, Fluorenon, Phenanthrenchinon geben Hydrobromide. 2. Die Gegenwart von Hydroxyl oder Methoxyl in der Seitenkette steigert die Additionsfähigkeit des Carbonyls zu einem solch beträchtlichen Grade, daß Anisaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Vanillin usw. ganz beständige Hydrobromide bilden, und zwar ebenso schnell, wie es bei Dimethylpyron der Fall ist. 3. Von den untersuchten Phenolen bilden nur diejenigen Hydrobromide, von denen man weiß, daß sie in der tautomeren Ketoform vorkommen. Die Methyläther dieser und anderer Phenole erwiesen sich als unfähig, Hydrobromide zu bilden. 4. Was die relative Beständigkeit bei Abwesenheit eines hydrolysierenden Lösungsmittels anbetrifft, so muß erwähnt werden, daß alle Halogenwasserstoffadditionsprodukte einschließlich der des Dimethylpyrons mehr oder weniger dissoziiert werden und ein Gleichgewicht darstellen:

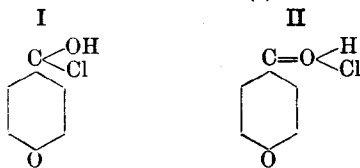


Während im Dimethylpyron selbst das Gleichgewicht mehr in der Richtung der Additionsverbindung liegt, als bei den Aldehyden und anderen Ketonen, so zeigen doch die engsten Analogen des Dimethylpyrons, Benzo- γ -pyron und Xanthon in dieser Hinsicht keine größere Beständigkeit als diejenigen der Aldehyde und anderen Ketone. Der experimentelle Befund zwingt uns, wie uns scheint, den Schluß auf, daß die Fähigkeit des Dimethylpyrons zur Salzbildung wesentlich bedingt ist nicht durch die Sauerstoffbrücke, sondern durch die Gegenwart von Carbonyl, genau wie die gleichen Eigenschaften in den Ketonen und Aldehyden durch diese Gruppe bedingt sind. Die Funktion der Sauerstoffbrücke

muß als Vermehrung dieser Wirkung im Dimethylpyron angesehen werden, genau so wie andere Sauerstoffformen es tun, wo sie, z. B. im Vanillin, die addierenden Eigenschaften des Carbonyls erhöhen.

Auf die Frage, warum der Sauerstoff in dieser oder jener Form diesen unerwarteten Einfluß ausübt, können wir bis jetzt noch keine Antwort geben, aber daß sie diesen Einfluß ausübt, scheint außer Zweifel zu stehen.

Obwohl es deshalb als ziemlich sicher anzusehen ist, daß im Dimethylpyron nicht die Sauerstoffbrücke, sondern das Carbonyl für die Salzbildung verantwortlich zu machen ist, so kann man doch noch nicht die Frage der halogenhydrinen Konstitution (I) oder der Oxonium (II)-

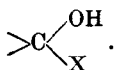


Konstitution als entschieden betrachten. Es ist tatsächlich unmöglich, dies mit unseren gewöhnlichen chemischen Reaktionen zu entscheiden, wegen der großen Unbeständigkeit der Additionsverbindungen, da sie sich in allen Lösungsmitteln in die entsprechenden Ketone und Säuren spalten. Für diesen Zweck müssen neue Methoden gefunden werden, oder wir müssen Halogenwasserstoffsäureadditionsprodukte dieser Art finden, welche in Lösung oder suspendiert ein Gleichgewicht zeigen, welches sehr günstig ist für die Halogenhydrine.

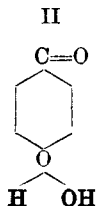
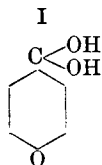
Aber wenn wir nach Analogien schließen müssen, scheint es nicht klar zu sein, warum die Additionsprodukte von Bromwasserstoff und anderen Säuren zu dem Carbonyl sich irgendwie anders verhalten sollte, als eine Menge anderer Additionsprodukte, wie z. B. die von Blausäure, von Ammoniak, von Natriumbisulfit, von Alkohol, von Grignards Reagens, von Säureanhydriden,¹⁾

¹⁾ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie 30, 829 (1909).

von Wasser an Chloralhydrat und an andere Aldehyde und Ketone. Die Produkte, welche durch Addition von Carbonyl in den oben erwähnten Reaktionen entstehen, unterscheiden sich bekanntlich um ein beträchtliches voneinander durch ihre relative Beständigkeit. Aber der Mechanismus dieser Addition wird in allen Fällen als der gleiche betrachtet und daher besteht kein zwingender Grund, warum der Vorgang nicht der gleiche sein sollte, wenn der Bromwasserstoff sich mit irgend einem Aldehyd oder Keton — einschließlich dem Dimethylpyron — vereinigt. Mit anderen Worten, diese Säureadditionsprodukte sind Säurehydrine.



Es ist selbstverständlich, daß die salzähnlichen Eigenschaften dieser Additionsverbindungen des Dimethylpyrons hinsichtlich Hydrolyse und elektrischer Leitfähigkeit ebensogut auf den Carbonium- als auf den Oxoniumbau zurückgeführt werden können. Außerdem ist die Erklärung durch hydrine Konstitution vorzuziehen, denn sie vereinigt das praktisch vollkommene Fehlen basischer Eigenschaften im Dimethylpyron, wenn es in Wasser aufgelöst ist, mit der ausgesprochenen Tendenz der Ketone, sich mit Säuren zu vereinigen. Bei der Hydrinkonstitution ist diese Tendenz überhaupt nicht völlig den basischen Eigenschaften des Ketons zuzuschreiben und setzt nicht das Vorhandensein einer hypothetischen Base, wie (I) oder (II) voraus, sondern sie hängt völlig von der

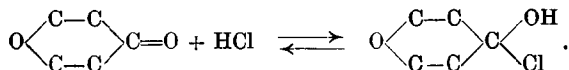


Gegenwart des ungesättigten Carbonyls ab, gerade wie auch die ähnliche Tendenz des Dimethylpyrons, sich mit

Metallhaloiden zu verbinden, von der Anwesenheit derselben Gruppe abhängig ist.

Was die Zersetzung dieser salzähnlichen Körper anbetrifft, so wird sie meistens der Hydrolyse zugeschrieben. Wir fanden nun, daß die nächsten Isologen der Dimethylpyrionsalze — die Xanthonsalze — in fester Form schon bei Zimmertemperatur fast gänzlich in Keton und freie Säure gespalten werden. Fernerhin fanden wir auch, daß alle diese Hydrohaloide, auch die des Dimethylpyrions, ihren ganzen Säuregehalt abgeben, wenn sie in möglichst sorgfältig getrocknetem Benzol suspendiert mit einem Strom trockner Luft behandelt werden.

Dieses Verhalten läßt es uns wahrscheinlich erscheinen, daß die Zersetzung in Wasser nicht durch hydrolytische Dissoziation hervorgerufen worden ist, sondern daß dieser Vorgang nur die „Addendendissoziation“ ist, d. h. daß er die andere Phase des umkehrbaren Prozesses sei.



So ist es möglich, das physikalisch-chemische Verhalten des Dimethylpyrions zu erklären, ohne notwendigerweise den Ketonen *basische Neigungen* oder ihren Additionsverbindungen Salzcharakter zuschreiben zu müssen. Die geringe Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Pikrinsäure,¹⁾ der Salzsäure,²⁾ der Einfluß des Dimethylpyrions auf den Verteilungskoeffizienten der Pikrinsäure (Walden), der verzögernde Einfluß des Dimethylpyrions auf die katalytische Wirkung der Salzsäure bei der Hydrolyse von Methylacetat³⁾ — all dies kann in dem Sinn ausgelegt werden, daß bei dieser Verdünnung das Gleichgewicht mehr oder weniger zugunsten der nicht ionisierbaren Additionsprodukte verschoben worden ist. Keines dieser

¹⁾ Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4185 (1901).

²⁾ Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2143 (1905).

³⁾ Walker, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4115 (1901).

Ergebnisse kann natürlich den Anspruch erheben, mehr zu sagen, als daß ein Teil der Säure in der Verbindung zurückgehalten wird, noch beweist dies nicht das Vorhandensein wirklicher Salze.

Ob die in Frage kommenden Halogenwasserstoffadditionsprodukte in jeder Hinsicht als Salz, Oxonium oder Carbonium, aufzufassen sind, hängt sehr von der Definition eines Salzes ab. Dimethylpyronhydrochlorid verbindet sich mit Metallhaloiden ähnlich wie manche echte Salze; es gibt auch wie manche Salze Perhaloide. Aber wir erinnern auch daran, daß in wäßriger Lösung Dimethylpyron keine merkliche Zahl Hydroxylionen liefert, daß für die sogenannten Dimethylpyronsalze keine Ionisierung nachgewiesen ist; daß die Affinitätskonstante (K_b) des Dimethylpyrons gerade die gleiche Größenordnung wie die des Wassers hat ($K_b = 3 \cdot 10^{-14}$, $K_w = 1,2 \cdot 10^{-14}$). Walker¹⁾ hat klar dargelegt, daß es ein Irrtum ist, das Äthylenoxyd als basisch zu bezeichnen, nur weil es sich mit Säuren verbindet, oder daß die Säure-Verbindungen, welche so entstanden sind, wirkliche Salze seien. Seine Beweisführung kann mit demselben Recht auf die Halogenhydrine übertragen werden, welche aus Dimethylpyron, Ketonen und Aldehyden entstehen.

Die Annahme von vierwertigem Sauerstoff bei Verbindungen von anderem als Salzcharakter (Grignards Reagens usw.) wird durch diese Arbeit nicht berührt.

1. Pyron-, Benzo- γ -pyron- und Xanthonosalze.

(Mit *L. P. Kyriakides*.)

Dimethylpyronsalze.

Dimethylpyronhydrochlorid. Trocknes Salzsäuregas wird durch eine gesättigte Lösung Dimethylpyron in Benzol bei Zimmertemperatur geleitet. Sofort scheidet sich das Hydrochlorid aus, indem es die Flüssigkeit mit langen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4117 (1901).

weißen Nadeln erfüllt. Wenn die Säure den Sättigungspunkt erreicht hat, so verschwinden nach und nach die Krystalle und ein gelbliches, in Benzol unlösliches Öl scheidet sich aus, Dimethylpyrondihydrochlorid. Das Salz kann auch aus Chloroform als Lösungsmittel erhalten werden, in welchem beide, das freie Keton und das Hydrochlorid, leicht löslich sind, und kann daraus mit Benzol ausgefällt und mit dem gleichen Lösungsmittel gewaschen werden. Das so erhaltene Salz enthält, abweichend von dem nach Collie und Tickle bereiteten,¹⁾ kein Krystallwasser und ist rein. Schmelzp. 154°, wie es Feist²⁾ für das entwässerte Salz angibt.

0,6788 g verbrauchten 42,1 cem $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₇ H ₈ O ₂ .HCl	Gef.
Cl	22,09	22,00

Dimethylpyrondihydrochlorid wurde von Baeyer und Villiger³⁾ und von Vorländer⁴⁾ dargestellt. Es ist leicht erhältlich, wenn man über reines Monochlorid Salzsäuregas leitet, bis die Substanz völlig verflüssigt ist. Es ist sehr unbeständig und verliert leicht 1 Mol. Säure, indem sich Monochlorid zurückbildet.

0,1632 g nahmen an Gewicht zu 0,0285 g.

	Ber. für C ₇ H ₈ O ₂ .Cl.HCl	Gef.
HCl	14,93	14,82

Dimethylpyron-Zinkchlorid. Wie mehrere andere Ketone verbindet sich das Dimethylpyron mit Metallhaloiden. Werner⁵⁾ stellte das Kupferchloridadditionsprodukt dar. Das Zinksalz wird rein und vollkommen farblos gewonnen, indem man eine Essigesterlösung von Zinkchlorid zu einer gleichen von Keton gibt. Schmelzp. 200°.

I. 0,1812 g gaben 0,1342 AgCl.

II. 0,2323 g „ 0,1720 AgCl.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 75, 710 (1899).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1069 (1892).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2698 (1901).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1478 (1903).

⁵⁾ Diese Annalen 322, 312 (1902).

	Ber. für	Gef.	
	$(C_7H_5O_2)_2 \cdot ZnCl_2$	I	II
Cl	18,45	18,31	18,31

Dimethylpyronhydrochlorid-Zinkchlorid. Dimethylpyronhydrochlorid verbindet sich in Analogie mit Chinocarbonsalzen mit einem weiteren Molekül der Säure oder statt dessen mit einigen Metallhaloiden. Das Zinkdoppelsalz wird erhalten, wenn eine Lösung von Dimethylpyron in Chloroform mit Salzsäuregas gesättigt und dann mit einer Lösung von Zinkchlorid in Essigester behandelt wird. Man erhält einen äußerst hygroskopischen, weißen, krystallinischen Körper. Die Zusammensetzung wurde an zwei Präparaten bestätigt.

- I. 0,3410 g gaben 0,0621 ZnO und verbrauchten 29,4 cem $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.
 II. 0,2948 g gaben 0,0536 ZnO und verbrauchten 25,61 cem $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für	Gef.	
	$(C_7H_5O_2 \cdot HCl)_2 \cdot ZnCl_2$	I	II
Zn	14,29	14,64	14,62
Cl ₄	31,01	30,57	30,50

Dimethylpyron-Mercurichlorid wird erhalten durch Zusammengießen einer Lösung von Metallhaloid in Essigester zu einer gleichen Lösung von Pyron. Die weißen Krystalle schmelzen bei 149°.

- 0,3156 g gaben 0,1852 HgS.
 0,2091 g „ 0,1503 AgCl.

	Ber. für $C_7H_5O_2 \cdot HgCl_2$	Gef.
Hg	50,68	50,58
Cl ₂	17,95	17,77

Dimethylpyronhydrochlorid-Mercurichlorid. Eine Lösung von Pyron in Chloroform wird mit Chlorwasserstoff gesättigt und mit einer Lösung von Mercurichlorid in Essigester behandelt.

- 0,3943 g gaben 0,1947 HgS.
 0,2774 g „ 0,2569 AgCl.

	Ber. für $C_7H_5O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$	Gef.
Hg	46,34	43,66
Cl ₂	24,66	23,70

Dimethylpyron-Ferrichlorid wird durch Hinzugießen von in Essigester gelöstem Keton zu einer Ferrichloridlösung in demselben Lösungsmittel gewonnen. Es scheidet sich ein Öl ab, das beim Stehen krystallinisch wird. Citronengelbe Krystalle, Schmelzp. 173—174°. Die Zusammensetzung scheint $3(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2) \cdot 2\text{FeCl}_3$ zu sein.

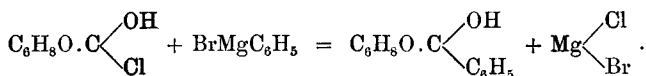
Dissoziation des Hydrochlorids. Trockne Luft wird durch eine Suspension von Hydrochlorid in trockenem Benzol geleitet. Nach wenigen Augenblicken wird vorgelegte Silbernitratlösung getrübt. Nach ungefähr einer Stunde hört die Reaktion auf, vielleicht verursacht durch eine Schicht von Dimethylpyron auf dem Hydrochlorid. Beim Erhitzen des Benzols auf seinen Siedepunkt setzt die Reaktion wieder ein und hört erst auf, wenn alles Hydrochlorid verschwunden und eine klare Benzollösung entstanden ist.

0,3820 g verbrauchten 23,7 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$	Gef.
HCl	22,72	22,58

Ein zweite Probe wurde in Chloroform gelöst und trockne Luft bei Zimmertemperatur 5 Stunden hindurch geleitet. Fast die Hälfte der Säure wurde mitgerissen.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dimethylpyron ergab negative Resultate. Anscheinend wird ein Doppelsalz gebildet, das seiner Natur nach zwischen Keton und Grignards Reagens steht, aber es zersetzt sich mit Wasser unter Rückbildung des Ketons. Keine besseren Resultate wurden bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dimethylpyronhydrochlorid erzielt. Die Reaktion verläuft nicht nach der Gleichung:



Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Dissoziation der Salze in Keton und Säure und die darauffolgende Einwirkung der freien Säure auf Grignards Reagens zurückzuführen.

Dimethylpyronhydrobromid. Trockne Bromwasserstoffsäure wird durch eine gesättigte Lösung von Dimethylpyron in Benzol geleitet. Mit den ersten Gasblasen beginnt die Abscheidung des farblosen Hydrobromids. Es wird filtriert, mit Benzol und Petroläther gewaschen und in einem trocknen Luftstrom getrocknet. Es ist unlöslich in Benzol, Xylol, löslich in Chloroform, sintert bei 188° und schmilzt bei 194—196°. Collie und Tickle geben keinen Schmelzpunkt für ihre Verbindung an. Mit einem Überschuß von Bromwasserstoff behandelt entsteht kein Bromid-hydrobromid.

0,3891 g verbrauchten 18,9 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für C₇H₈O₂.HBr Gef.

Br 38,99 38,90

Dimethylpyron-Zinkbromid wurde in derselben Weise wie das Zinkchloridsalz gewonnen. Weiße Krystalle, Schmelzp. 204—205°.

0,1580 g verbrauchten 8,7 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für (C₇H₈O₂)₂.ZnBr₂ Gef.

Br 33,79 33,89

Dissoziation des Hydrobromids. Das Hydrobromid dissoziiert bei einer bedeutend höheren Temperatur als das Hydrochlorid. Eine Probe wurde in Xylol suspendiert und bei 135° ein Luftstrom durch die Flüssigkeit geschickt. Dabei wurde alle Säure ausgegeben.

0,2600 g verbrauchten 12,7 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für C₇H₈O₂.HBr Gef.

HBr 39,48 39,54

Salze des Benzo-γ-pyrone.

Zur *Synthese des Benzo-γ-pyrone* gingen wir aus von der Weinsäure und benutzten im wesentlichen die Methode von Ruhemann¹⁾. Die Säure wurde nach Perkin²⁾ in Chlorfumarylchlorid verwandelt und dieses dann in Äthylchlorfumarate übergeführt. Bei der Darstellung des als Zwischenprodukt erhaltenen *Phenoxyfumaresters*

¹⁾ Journ. chem. Soc. 77, 985, 1123.

²⁾ Journ. chem. Soc. 53, 695.

haben wir die Methode Ruhemanns modifiziert. 7,9 g Natrium wurden in einem Ueberschuß von Phenol bei 120° gelöst. Das Phenol wurde dann im Vakuum abdestilliert, bis die Temperatur des Bades 182° erreichte. Zu dem noch heißen Natriumphenolat wurden dann 61,5 g Chlorfumarester gegeben und das Reaktionsgemisch einige Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure und Äther zersetzt, die ätherische Lösung einige Zeit mit verdünntem Alkali gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der Ester destillierte bei 183—197° bei etwa 18 mm. 62,8 g Ausbeute.

Zur Verseifung wurden 62,8 g Ester mit einer wäßrigen Lösung von 2,2 Mol. Alkali versetzt und auf der Maschine 24 Stunden geschüttelt. Die Lösung wurde von etwas scheinbar unverseiftem Öl getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und die *Phenoxy-fumarsäure* aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 215°. Die Säure wog 40 g und gab übereinstimmend mit Ruhemann 27 g Benzo- γ -pyroncarbon-säure. Schmelzp. 258° [Ruhemann¹⁾ 250—251°]. Für die Darstellung des Benzo- γ -pyrons wurde diese Carbon-säure in einem Destillierkolben auf ihren Schmelzpunkt erhitzt. Die Substanz entwickelte Kohlendioxyd, während die Temperatur des Metallbades langsam erniedrigt wurde. Dann wurde evakuiert und die Temperatur auf 120° gehalten. Bei dieser Temperatur destillierte der größte Teil des Benzo- γ -pyrons. Gegen Ende der Reaktion wurde die Temperatur auf 180° gesteigert. Ausbeute 15 g. Schmelzp. 56—58°.

Benzo- γ -pyronhydrochlorid. Ruhemann isolierte die einfachen Salze nicht in trockenem Zustande, sondern nur die komplexen Platinchlorid- und Kobaltcyan-salze. Bei Wasserausschluß sind die Salze der einfachen Säuren trotzdem leicht erhältlich. 1 g Pyron wurde in Chloroform gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 77, 1184.

Da das Salz in Chloroform löslich ist, so wurde es mit Petroläther gefällt. Das Hydrochlorid kann auch erhalten werden, indem man trocknes Salzsäuregas durch die Benzollösung des Ketons leitet. Es ist in trockner Luft ziemlich beständig und kann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden, aber es zerfällt sehr leicht an der Luft, indem es Salzsäure in Freiheit setzt. Es sintert bei dem Schmelzpunkt des Benzo- γ -pyrons und schmilzt völlig bei 101—102° unter Salzsäureentwicklung.

I.	0,1480 g	verbrauchten	7,8 ccm	$\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .
II.	0,1340 g	„	7,2 ccm	$\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .
		Ber. für		Gef.
		C ₉ H ₆ O ₂ .HCl	I	II
Cl		19,42	18,71	19,04

Benzo- γ -pyron-Zinkchlorid wurde in absolutem Äther dargestellt. Das Salz schied sich in Form weißer Krystalle aus, welche bei 205° sintern. Schmelzp. 250—251°.

I.	0,2394 g	verbrauchten	16,70 ccm	$\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .
II.	0,1856 g	„	13,09 ccm	$\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .
		Ber. für		Gef.
		C ₉ H ₆ O ₂ .ZnCl ₂	I	II
Cl		25,11	24,73	25,00

Benzo- γ -pyronhydrochlorid-Zinkchlorid. 4 g Benzo- γ -pyron wurden in Chloroform gelöst, mit Salzsäure gesättigt und mit einer Lösung von Zinkchlorid in Essigester versetzt.

I.	0,1335 g	verbrauchten	10,5 ccm	$\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .
II.	0,2062 g	„	16,4 ccm	$\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .
		Ber. für		Gef.
		(C ₉ H ₆ O ₂ .HCl) ₃ ZnCl ₂	I	II
Cl		28,21	27,90	28,26

Benzo- γ -pyron-Mercurichlorid wurde dargestellt durch Zugabe einer heißen Lösung von Mercurichlorid zu einer solchen von Keton. Das Salz wurde filtriert, zuerst mit Benzol, dann mit Essigester und zuletzt mit Petroläther gewaschen. Weiße Krystalle.

0,1477 g	gaben	0,0830 g.	
	Ber. für	C ₉ H ₆ O ₂ .HgCl ₂	Gef.
Hg		47,96	48,43

Benzo- γ -pyronhydrobromid. Dargestellt durch Durchleiten von trockenem Bromwasserstoffgas durch eine Benzollösung von Benzo- γ -pyron. Rötlichweiße Krystalle, sintern bei 169°, Schmelzp. 175°.

0,2688 g verbrauchten 11,8 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₉ H ₆ O ₂ .HBr	Gef.
Br	35,21	35,19

Benzo- γ -pyronhydrobromid-perjodid erhielten wir durch Hinzufügen von Jod zu einer Lösung des Salzes in Chloroform. Dunkelblaue Krystalle.

Dissoziation von Benzo- γ -pyronsalzen.

Die Salze dieses Ketons spalten sich bei einer viel niedrigeren Temperatur als diejenigen des Dimethylpyrons. Um etwas mehr als 50° fängt das feste Hydrochlorid an, Salzsäure abzugeben. In Benzol suspendiert gibt es die Säure schon bei Zimmertemperatur beim Durchleiten eines Luftstromes ab. Das Hydrobromid gibt in Benzol seine Säure langsam bei Zimmertemperatur ab, schneller bei 75—80°.

0,1730 g (Hydrochlorid) verbrauchten 9,2 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

0,6446 g (Hydrobromid) „ 28,3 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₉ H ₆ O ₂ .HX (X = Cl, Br)	Gef.
HCl	19,66	19,39
HBr	35,65	35,53

Xanthonosalze.

Die Geschwindigkeit, mit welcher das Pyron- und Benzo- γ -pyron sich mit Säuren vereinigen, steht im schärfsten Gegensatz zu den Angaben in der Literatur, daß Xanthone keine solche Verbindungen geben.¹⁾ Wir finden, daß Xanthon und seine Analogen unter besonderen Bedingungen Salze bilden.

Xanthonhydrochlorid-perjodid. Wird in Benzol suspendiertes Xanthon mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt, so geht das Keton in Lösung. Das Hydrochlorid konnte bei Zimmertemperatur nicht in festem

¹⁾ A. A. Perkin, Journ. chem. Soc. 69, 1439 (1896).

Zustand isoliert werden, aber seine Existenz wurde durch die Bildung des Perjodids erwiesen. Letzteres wurde in sehr geringer Ausbeute durch Zugabe von Jod in Benzol aus einer Lösung des Salzes gefällt. Es kann auch erhalten werden, wenn man Salzsäuregas durch eine Lösung von Xanthon und Jod in Schwefelkohlenstoff leitet. Das Perjodid ist eine krystallinische Verbindung.

Xanthonhydrobromid. Eine gesättigte Lösung von Xanthon in Benzol wurde bei 50° mit Bromwasserstoff gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Die hellgelben Krystalle wurden filtriert und in einem trocknen Bromwasserstoffgasstrom getrocknet. Das Perjodid entstand durch Zufügen einer Lösung von Jod in Benzol zur Benzollösung des Hydrobromids. Das Hydrobromid ist sehr unbeständig und spaltet sich in fester Form bei Zimmertemperatur leicht in Keton und freie Säure.

0,9790 g verbrauchten 35 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₉ O ₂ Br	Gef.
HBr	28,58	28,86

Xanthonhydrobromid-perbromid. 1 g Xanthon wird in 70 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, $\frac{1}{2}$ ccm Brom hinzugefügt und Bromwasserstoff durch die Lösung geleitet. Die Lösung wird sofort von orangefarbenen voluminösen Krystallen des Perbromids erfüllt. Sie werden filtriert, mit Benzol und Petroläther gewaschen und schnell getrocknet. Sie verlieren ihr Brom sehr rasch, so daß eine gute Analyse nicht ausgeführt werden konnte. Ihre Zusammensetzung schien der Formel C₁₃H₉O₂.HBr.Br₂ zu entsprechen.

β-Phenonaphthoxanthonhydrobromid. Eine Lösung dieses Xanthons in Benzol wird mit Bromwasserstoffgas gesättigt und bleibt über Nacht stehen. Das Hydrobromid scheidet sich in gelben Nadeln aus, die filtriert und in einem Bromwasserstoffstrom getrocknet werden.

0,2624 g verbrauchten 7,95 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₀ O ₂ HBr	Gef.
Br	24,44	24,22

5-Methoxyxanthonhydrobromid.¹⁾ Dargestellt durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in eine Benzollösung des Xanthons. Die Lösung stand über Nacht. Hellgelbe Krystalle.

0,5800 g verbrauchten 18,8 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₃ HBr	Gef.
Br	26,21	25,90

Xanthon-Stannichlorid. Dargestellt in hellgelben Krystallen, durch Zugabe von Stannichlorid mit Benzol verdünnt zu einer Lösung von Keton im gleichen Lösungsmittel. Schmelzpunkt bei 245°.

0,4026 g verbrauchten 24,6 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für (C ₁₃ H ₈ O ₂) ₂ SnCl ₄	Gef.
Cl ₄	21,72	21,67

2. Hydrohaloide von Aldehyden und Ketonen.

Die Aldehyde bilden beständigere Verbindungen als die Ketone. Vorländer zeigte, daß eine Reihe Ketone sich mit Salzsäure bei - 75° verbindet, während er für die Bromwasserstoffsäure nur eine Temperatur von - 15 bis - 18° nötig fand. Wir stellten alle unsere Hydrobromide bei Zimmertemperatur dar. Wenn sich der Aldehyd oder das Keton als unlöslich in Benzol oder Chloroform erwies, so wurde der Körper zu feinem Pulver zerrieben und in der Flüssigkeit suspendiert, letztere mit Bromwasserstoff gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Das unlösliche Hydrohaloid wurde dann filtriert, mit reinem Lösungsmittel gewaschen, und wo sich die Salze sehr unbeständig zeigten, wurden sie in einer Bromwasserstoffatmosphäre getrocknet.

Fluorenonhydrobromid-perjodid.

Fluorenonhydrobromid selbst konnte nicht in fester Form erhalten werden, aber sein Perjodid bildet sich leicht. Bromwasserstoffgas wird langsam in eine Lösung

¹⁾ Nomenklatur, wie von Baeyer vorgeschlagen, diese Annalen 372, 98 (1910).

von Keton und Jod in Benzol geleitet. Sofort schlägt sich das Perhaloid nieder und wird beim Stehen krystallinisch. Zur Analyse wurde es 15 Minuten im Vakuum getrocknet.

0,4810 g gaben 0,6060 AgCl + AgBr.

0,3550 g verbrauchten 16,5 ccm $\frac{n}{10}$ -Na₂S₂O₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₉ O.HBrJ ₃	Gef.
J ₃	59,51	58,89
Br	12,45	12,98

Phenanthrenchinonhydrobromid. Das Chinon wurde fein pulverisiert, in Benzol suspendiert und mit Bromwasserstoff behandelt. Sodann wird es mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen und in einer Bromwasserstoffatmosphäre getrocknet.

0,3000 g verbrauchten 10,2 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Die Substanz wurde in einem Vakuumexsiccator bei 50 mm 5 Minuten gelassen und wieder analysiert.

0,2890 g verbrauchten 9,1 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₄ H ₈ O ₂ .HBr	Gef.
Br	27,66	27,05 23,17

Anthrachinon, ebenso behandelt, gibt kein Hydrobromid.

Benzochinon in Benzol scheidet mit der ersten Gasblase des Bromwasserstoffs einen dunkelgrünen krystallinen Körper aus. Derselbe ähnelt dem Chinhydron, nur enthält er 19 Proz. titrierbares Brom und ist bis jetzt nicht näher untersucht.

Benzaldehydhydrobromid ist auch von Vorländer als sehr unbeständig beschrieben worden.

Anisaldehydhydrobromid erhielt Vorländer durch die Einwirkung von Bromwasserstoff auf reinen Aldehyd bei - 19°. Wir stellten dieselbe Verbindung bei Zimmertemperatur her. Folgende Methode ist zu empfehlen: Der Aldehyd wird in Benzol gelöst und trockner Bromwasserstoff in die Lösung geleitet. Das Hydrobromid scheidet sich selbst aus einer sehr verdünnten Lösung in langen weißen Nadeln ab. Diese müssen unter Ausschluß von feuchter Luft getrocknet werden.

0,4800 g verbrauchten 22,1 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₈ H ₅ O ₂ Br	Gef.
Br	36,85	36,82

Wenn ein Strom trockner Luft durch eine Suspension des Hydrobromids in trockenem Benzol geleitet wird, so kann die vollkommene Dissoziation des Hydrobromids leicht bei Zimmertemperatur bewirkt werden.

p-Oxybenzaldehydhydrobromid. Wegen der geringen Löslichkeit des Aldehydes in Benzol können nur verdünnte Lösungen benutzt werden, aber selbst dann ist die Ausbeute quantitativ. Das Hydrobromid kann auch gewonnen werden durch Behandlung einer Suspension des Aldehydes in Chloroform mit Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur. Es wurde mit Benzol und Petroläther gewaschen und einige Minuten im Vakuum getrocknet. Der Körper ist farblos.

I. 0,5710 g (aus Benzollösung) verbrauchten 27,6 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

II. 0,7050 g (in Chloroform suspendiert) verbrauchten 34,4 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₇ H ₅ O ₂ HBr	I	II
Br	39,39	38,65	39,02

Resorecylaldehydhydrobromid. Bromwasserstoff wurde durch eine heiße Lösung des Aldehyds in Benzol geleitet. Beim Abkühlen schied sich das Hydrobromid in blaßgelben Krystallen ab. Es wurde 10 Minuten im Vakuum getrocknet.

0,5850 g gaben 0,3150 AgBr.

	Ber. für C ₇ H ₅ O ₂ HBr	Gef.
Br	36,51	36,23

Piperonalhydrobromid fällt als gelbe Krystallmasse aus einer Lösung von Aldehyd in Benzol durch Einwirkung von Bromwasserstoff.

0,4600 g verbrauchten 19,2 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₈ H ₅ O ₂ HBr	Gef.
Br	34,32	33,37

Vanillinhydrobromid wurde quantitativ bei Zimmertemperatur aus einer Aldehydlösung in Benzol in schönen

citronengelben Krystallen gewonnen. Es scheint beständiger als die Piperonalverbindung zu sein. Es kann im Vakuum getrocknet und bei Zimmertemperatur lange Zeit aufbewahrt werden.

0,2790 g verbrauchten 11,9 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₈ H ₆ O ₃ HBr	Gef.
Br	34,32	34,11

Eine Probe wurde in trockenem Benzol suspendiert und ein Strom trockner Luft hindurchgeleitet. Bei Zimmertemperatur trat vollkommene Dissoziation ein.

β-Naphtholaldehydhydrobromid wird als gelbe Verbindung aus einer Suspension von Aldehyd in Benzol unter Einwirkung von Bromwasserstoff erhalten.

0,6750 g verbrauchten 26,5 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₁ H ₈ O ₂ HBr	Gef.
Br	31,60	31,41

3. Hydrohaloide von Phenolen.

Nur eine beschränkte Anzahl Phenole wurden betreffs ihrer Verbindungsfähigkeit mit Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur geprüft. Orcin, Phloroglucin und Hydrochinon vereinigten sich mit Bromwasserstoff, während dem Resorcin, Pyrogallol und Guajacol, den Mono- und Dimethyläthern des Resorcins und des Hydrochinons und dem Trimethyläther des Pyrogallols diese Eigenschaft fehlte. Anscheinend kommen diejenigen Phenole, welche Hydrobromide bilden, auch in der tautomeren Form vor, oder es ist zu vermuten, daß sie so vorkommen. Ihre Fähigkeit, sich mit Bromwasserstoff zu verbinden, kann als eine weitere Bestätigung dafür angesehen werden, daß die reagierende Modifikation die Carbonylgruppe enthält und folglich in dieser tautomeren Form vorkommt. Orcin sowohl wie Phloroglucin enthalten Krystallwasser und beide verbinden sich, wenn sie ihr Krystallwasser abgegeben haben, mit Bromwasserstoff. Resorcin verbindet sich weder mit Wasser noch mit Säure. Ob dies nur zufällig ist oder nicht,

kann jetzt schwerlich beantwortet werden, aber es ist merkwürdig, daß dieser Unterschied zwischen Resorcin und Orcin besteht. Vielleicht ist das Methoxyl im Orcin gleichwertig mit dem dritten Hydroxyl im Phloroglucin in bezug auf den tautomerisierenden Einfluß im Molekül. Dem Resorcin fehlt beides.

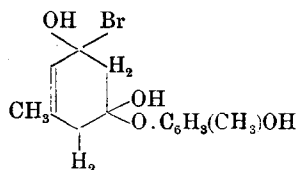
Orcinhydrobromid. Um dem Orcin das Krystallwasser zu entziehen, wird es bei 110° sorgfältig getrocknet. Es wurde dann fein verrieben und in Benzol suspendiert. In diese Suspension wird langsam Bromwasserstoff eingeleitet und der Gasstrom zeitweise unterbrochen, damit die flockige, breiige Masse sich in Krystalle umwandeln kann. Wenn diese Vorsichtsmaßregel vernachlässigt wird, so scheidet sich das Hydrobromid in großen Klumpen mit eingeschlossenen Verunreinigungen ab. Das farblose krystallinische Hydrobromid wird mit Benzol gewaschen und in einer Bromwasserstoffatmosphäre getrocknet.

I. 0,3900 g verbrauchten 11,9 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .			
II. 0,4745 g „ 14,7 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .			
	Ber. für	Gef.	
	(C ₇ H ₅ O ₂) ₂ HBr	I	II
Br	24,45	24,40	24,77

Phloroglucinhydrobromid wird wie das vorhergehende Hydrobromid dargestellt und ist ebenfalls farblos.

0,5600 g verbrauchten 17,2 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ .			
	Ber. für (C ₆ H ₃ O ₃) ₂ HBr	Gef.	
Br	24,01	24,56	

Eine Konstitutionsformel für diese beiden Hydrobromide anzugeben, ist schwierig. Es ist zu vermuten, daß der reagierende Teil des Phenols in der Ketonform vorliegt, daß ein Carbonyl durch Bromwasserstoff abgesättigt wird, während das zweite Carbonyl sich mit einem „Enol“-molekül des ursprünglichen Phenols zu einem chinhydronähnlichen Körper vereinigt. Für Orcin wäre das aufzufassen als:



Hydrochinon nimmt ebenfalls Bromwasserstoff auf. Die Analyse einiger Proben zeigte, daß dieses Bromwasserstoffadditionsprodukt nur 15—17 Proz. Säure enthielt. Die genaue Zusammensetzung ist bis jetzt noch nicht bestimmt ermittelt.

Zum Schluß sprechen wir Hrn. C. J. West unseren besten Dank aus für die Unterstützung, welche er uns bei dieser Arbeit geleistet hat.

Geschlossen den 9. Oktober 1910.

Über Nitrosohydrazine, Isoazotate und Azo- verbindungen der Fettreihe;

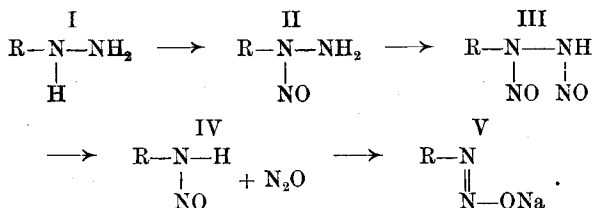
von *Johannes Thiele*.

[Aus dem chem. Institut der Universität Straßburg.]

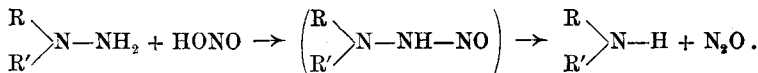
Vor einiger Zeit zeigte ich, daß durch Einwirkung von Äthylnitrit bei Gegenwart von Äthylat auf primäre Hydrazine oder ihre Nitrosoderivate sich in glatter Reaktion Isoazotate (Isodiazoverbindungen) bilden.¹⁾

Zugleich hatte auch Stollé dieselbe Reaktion bei dem Phenylhydrazin beobachtet.²⁾

Die Nitrosoverbindungen der primären Hydrazine sind unsymmetrisch,³⁾ wie auch schon ihr Entdecker E. Fischer angab, die Reaktion muß also nach folgendem Schema verlaufen:



Der Übergang des als Zwischenprodukt anzunehmenden Dinitrosohydrazins (III) in Stickoxydul und ein Nitrosoamin (IV) ist leicht verständlich, da sek-un-symmetrische Hydrazine von salpetriger Säure bekanntlich allgemein unter Bildung von Stickoxydul gespalten werden:



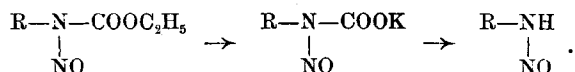
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2806 (1908).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2811 (1908).

³⁾ Voswinkel, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1943 (1902). Bamberger u. Hauser, diese Annalen **375**, 330 (1910); Thiele u. Sieglitz, ebenda 334.

Das in unserem Falle zuerst entstehende Nitrosamin (IV) lagert sich dann in Isoazotat um, unter der Einwirkung des vorhandenen Alkalis. Es entspricht das durchaus den Erfahrungen, welche Hantzsch und seine Schüler¹⁾ über die Beziehungen von Nitrosoaminen und Isoazotaten (Isodiazosalzen) gemacht hat.

Hantzsch und Lehmann²⁾ haben vor einiger Zeit Azotate, wie *Methylazotat* durch Einwirkung von sehr konz. Kali auf Nitrosoalkylurethane dargestellt. Diese Körper sind total verschieden von den Isoazotaten. Bei ihrer Bildung sind als Zwischenprodukte aber *dieselben* primären Nitrosoamine anzunehmen, welche bei der Bildung der Isoazotate zwischendurch auftreten müssen:



Man müßte nun eigentlich erwarten, daß daraus nunmehr *Isoazotate* entstünden, tatsächlich entstehen aber *Azotate*. Über die Ursache dieser überraschenden Verschiedenheit im Reaktionsverlauf können vielleicht weitere Untersuchungen Auskunft geben.

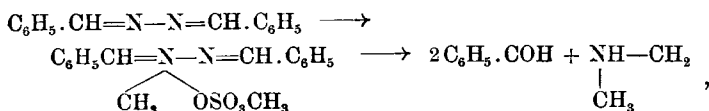
Die Darstellung des Benzylisoazotates ist schon früher beschrieben. Das *Methylisoazotat* $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{Na}$ wurde in ganz analoger Weise hergestellt, indem Methylhydrazin in *Nitrosomethylhydrazin* $\text{CH}_3\cdot\text{N}(\text{NO})\text{NH}_2$ umgewandelt und dieses mit Äthylnitrit und Natriumäthylat behandelt wurde.

Das dazu notwendige *Methylhydrazin* wird am besten durch Methylierung von Hydrazin bzw. Benzalazin dargestellt.

Benzalazin addiert 1 Mol. Dimethylsulfat, die entstehende Ammoniumverbindung zerfällt mit Wasser wesentlich unter Bildung von Benzaldehyd und Methylhydrazin:

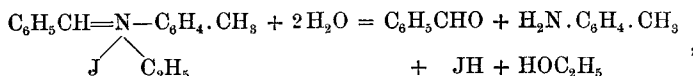
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1703 (1899); **33**, 2188 (1900); **35**, 2964 (1902).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 897 (1902).



daneben wird etwas Hydrazin regeneriert.¹⁾

Analoga zu der obigen Ammoniumverbindung aus Dimethylsulfat und Benzalazin sind in den Anlagerungsprodukten von Jodalkylen an Schiffsche Basen bekannt geworden.²⁾ Dieselben zerfallen aber mit Wasser unter Bildung von Jodwasserstoff und Alkohol, z. B.:



so daß keine alkylierten Produkte erhalten werden.

Benzyl- und Methylisazotat sind echte Isodiazoverbindungen, sie gleichen in ihrem Verhalten den aromatischen Isodiazotaten, außerordentlich, nur daß sie unter der Einwirkung von Säuren natürlich keine Diazoniumsalze, sondern die Umwandlungsprodukte der aliphatischen Diazoverbindungen liefern. Dementsprechend konnten stickstoffhaltige Kuppelungsprodukte auch nicht erhalten werden, durch Einwirkung auf β -Naphthol z. B. erhält man β -Naphthylmethyläther bzw. -benzyläther.

Zum Nachweis der aliphatischen Isoazotate sind die sehr charakteristischen violetten Kupfersalze besonders geeignet.

Durch alkalische Oxydation entstehen *Methyl-* bzw. *Benzylnitramin*, durch Reduktion *Methylhydrazin* und *Benzylhydrazin*. Beide Nitramine geben ihrerseits bei der Reduktion in alkalischer Lösung wieder Isoazotate, ganz wie in der aromatischen Reihe.

Thiele und Meyer³⁾ haben früher angegeben, Methylnitramin ließe sich in alkalischer Lösung zu Diazo-

¹⁾ Herr v. Hörmann ist damit beschäftigt, diese Reaktion näher zu untersuchen und auf andere Fälle auszudehnen.

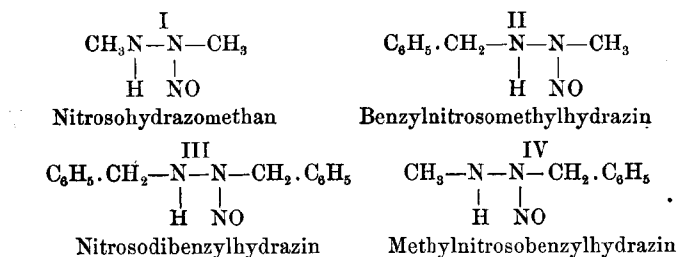
²⁾ Hantzsch u. Schwab, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 822, 835 (1901).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 961 (1896).

methan reduzieren. Diese Angabe ist also zu berichtigen. Die dort als Beweis angeführten Reaktionen kommen eben auch dem damals nicht bekannten Isoazotat zu.

Im Nitrosomethylhydrazin und ebenso im Nitrosobenzylhydrazin ist ein Wasserstoff des Amids leicht durch Benzoyl oder den Benzolsulfonrest zu ersetzen. Die entstehenden Körper zeigen die violette Eisenchloridreaktion ihrer Muttersubstanzen nicht mehr und sind, wie ihre aromatischen Analoga ausgeprägte Säuren.

Während im Methylhydrazin die weitere Alkylierung sich durchaus auf den schon methylierten Stickstoff beschränkt, so daß as-Dimethylhydrazin bzw. Trimethylazoniumsalz entstehen,¹⁾ wird im Nitrosomethylhydrazin und ebenso im Benzylderivat bei der alkalischen Einwirkung von Dimethylsulfat oder Benzylchlorid ein Wasserstoffatom der Amidogruppe leicht durch Methyl oder Benzyl ersetzt. Man erhält so:



Durch Salzsäure werden diese Nitrosamine leicht in die zugehörigen Hydrazoverbindungen: Hydrazomethan, symm. Dibenzylhydrazin²⁾ und symm. *Benzylmethylhydrazin* aufgespalten, von denen die ersten zwei schon auf anderem Wege früher erhalten worden sind.

Alle vier Dialkylnitrosamine geben eine intensive *blaue* Eisenchloridreaktion, während die monoalkylierten Nitrosohydrazine sich mit Eisenchlorid violett färben. Da bei ersteren eine Hydroxylform $-\text{N}=\text{NOH}$ unmöglich

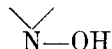
¹⁾ Harries u. Haga, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 56 (1898).

²⁾ Dibenzylhydrazin wird am besten durch elektrolytische Reduktion von Benzalazin dargestellt. Vgl. exp. Teil.

ist, so geht daraus hervor, daß auch bei den Nitrosaminen der primären Hydrazine eine solche Hydroxylform, die nur von der Formel $R-NH-NH-NO$ herzuleiten wäre, nicht anzunehmen ist.

Benzylnitrosomethylhydrazin (II) und *Methylnitrosobenzylhydrazin* (IV) sind sich zwar sehr ähnlich, auch läßt sich IV in II überführen (vgl. exp. Teil), aber sie sind doch ganz bestimmt verschieden.

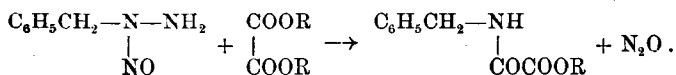
Daraus folgt, daß den Nitrosohydrazinen nicht etwa die Formel $R-N-NH$ zukommt, die man vielleicht zur



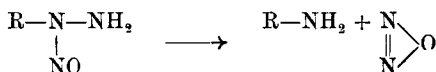
Erklärung der Salzbildung heranziehen könnte, denn dann müßten II und IV identisch sein, wenn man nicht gerade eine recht unwahrscheinliche Stereoisomerie annehmen will, ähnlich der der Oxime.

Die Spaltung in Amin und Stickoxydul war bisher nur in der aromatischen Reihe, bei dem Nitrosophenylhydrazin glatt gelungen, bei dem Nitrosobenzylhydrazin dagegen nur sehr unglatt.¹⁾

Erhitzt man letzteres hingegen mit Oxalester, so entsteht ebenfalls fast quantitativ Stickoxydul; das Benzylamin geht natürlich in Benzyloxaminsäureester über:



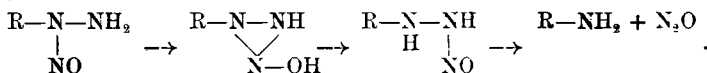
Die Stickoxydulspaltung ist also der aromatischen und aliphatischen Reihe gemeinsam. Für diese Spaltung



gibt aber die sicher feststehende asymmetrische Formel der Nitrosohydrazine durchaus keine Erklärung, während Nitrosamine der Formel $R-NH-NH-NO$ nach zahlreichen Analogien glatt in Amin und Stickoxydul zerfallen müßten. Vielleicht liegt die Erklärung doch darin,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2809 (1908).

daß zunächst ein dreigliedriger Stickstoffring als *Zwischenform* entsteht:



Wenn nach den vorhergehenden Ausführungen diese Zwischenform auch für gewöhnlich nicht existiert, so müßte sie doch trotzdem ja auch als Zwischenglied bei der Bildung von Aziden aus Nitrosohydrazinen angenommen werden.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid oder weit besser mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd läßt sich symm. Dibenzylhydrazin schließlich glatt zum farblosen *ω-Azotoluol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, oxydieren. Dasselbe ist zwar nicht explosiv, wie das Azomethan, aber sonst gleicht es ihm durchaus. Durch Reduktion wird es leicht wieder in Dibenzylhydrazin verwandelt, durch Alkalien oder Säuren lagert es sich zum Benzalbenzylhydrazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ um, beim Erhitzen verliert es Stickstoff unter Bildung von Dibenzyl.

In gleicher Weise geht schließlich auch das symm. Benzylphenylhydrazin in *Benzolazophenylmethan*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, über, dessen Darstellung bisher nicht gelungen war.¹⁾ In diesem Falle tritt die Umlagerung zum Benzalphenylhydrazon, das dann eventuell weiter oxydiert wird, allerdings besonders leicht ein.

Experimenteller Teil.

I. Nitrosomethyl- und Nitrosobenzylhydrazin.

Darstellung von Methylhydrazin.

208 g Benzalazin²⁾ in 300 ccm Benzol gelöst, werden mit 100 ccm Dimethylsulfat (etwasmehr als 1 Mol.) 5 Stunden

¹⁾ Schlenk, Journ. f. prakt. Chem. [2] 78, 52 (1908).

²⁾ Bei der *Darstellung* größerer Mengen *Benzalazin* aus Benzaldehyd und Hydrazinsulfat ist die Schwerlöslichkeit des letzteren sehr unbequem. Zweckmäßig löst man daher 260 g Hydrazinsulfat mit Wasser und etwas weniger als 2 Mol. Ammoniak, ohne daß Er-

auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich das Additionsprodukt aus Benzalazin und Dimethylsulfat unter der anfänglich homogenen Flüssigkeit als bräunliches Öl ab, das oft noch während des Erhitzens unter starkem Aufsieden des Benzols zu gelben Krystallen erstarrt. Dieses Additionsprodukt wird von Wasser sofort unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt. Man gibt etwas Wasser zu, bläst das Benzol und den Benzaldehyd mit Dampf ab und läßt erkalten. Dann setzt man zur Ausfällung von noch vorhandenem Hydrazin 10—15 ccm Benzaldehyd zu, läßt über Nacht stehen und filtriert von etwas Harz und dem ausgeschiedenen Benzalazin ab. Methylhydrazin wird dabei höchstens spurenweise gefällt. Das Filtrat dampft man möglichst zur Trockne, zuletzt unter Zusatz von absolutem Alkohol, verreibt den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol, der etwas Harz und sirupöse, nicht näher untersuchte Nebenprodukte entfernt, und wäscht schließlich mit Alkohol und Äther. Der Rückstand ist rein weißes Methylhydrazinsulfat $\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ vom Schmelzpunkt etwa 142° . Ausbeute 110—120 g, ber. 144 g.

Zur Verarbeitung ist das Salz vollkommen rein genug, sollte es noch Hydrazinsulfat enthalten (allmähliche Fällung von Hydrazinkupfersulfat auf Zusatz von CuSO_4), so kann es durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder 80prozentigem Alkohol, die beide Hydrazinsulfat auch in der Hitze kaum lösen, leicht davon befreit werden.¹⁾ Weiße Blättchen vom Schmelzp. 142° , iden-

wärmung notwendig ist, zu etwa 2 Liter, und rührt 430 ccm (ber. 400) Benzaldehyd ein (kräftige Turbine). Die Flüssigkeit erhitzt sich rasch und wird sauer unter Abscheidung von Klumpen des Benzalazins, die man mit dem Spatel zerdrückt. Der Benzalazin wird aus Alkohol umkrystallisiert.

¹⁾ Auch das nach Brüning (diese Annalen 253, 7 [1889]) aus Nitrosomethylharnstoff dargestellte Methylhydrazinsulfat enthält stets *Hydrazinsulfat*, das beim Umkrystallisieren aus Holzgeist oder 80 prozentigem Alkohol zurückbleibt.

tisch mit dem aus Nitrosomethylharnstoff dargestellten Sulfat.¹⁾

Die *direkte Methylierung* von Hydrazin in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Dimethylsulfat gibt, wie zu erwarten, ein Gemenge von Methylierungsprodukten, aus dem neben sehr viel Hydrazinsulfat nur etwa $\frac{1}{4}$ der Theorie an unreinem Methylhydrazinsulfat isoliert werden kann.

Nitrosomethylhydrazin,



Zur Nitrosierung des Methylhydrazins muß die Flüssigkeit ganz schwach sauer gehalten werden. Ein Überschuß an Säure ist zu vermeiden, weil salpetrige Säure das Nitrosomethylhydrazin unter Gasentwicklung zerstört. Aus diesem Grunde wird die saure Flüssigkeit auch immer wieder nach einiger Zeit neutral.

43,2 g Methylhydrazinsulfat werden in 40—45 ccm Wasser gelöst, mit etwa 120 ccm Natronlauge von 10 Proz. genau neutralisiert, bei Zimmertemperatur mit 180 ccm (ber. 60 ccm) 5fach normalem Nitrit versetzt und mit Essigsäure deutlich sauer gemacht. Unter ständiger Gasentwicklung wird die Flüssigkeit allmählich neutral, man säuert wieder an und so fort. Nach etwa 8 Stunden ist das meiste Methylhydrazin verbraucht, d. h. eine stark verdünnte Probe der Flüssigkeit läßt mit einer Spur Kupfersulfat und Natronlauge kein Cuprohydroxyd fallen.²⁾ Man macht mit Soda eben neutral oder alkalisch, sättigt mit Glaubersalz und zieht im Extraktionsapparat so lange (2—3 Tage) mit mehrmals

¹⁾ Auch aus Dimethylketazin $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ läßt sich in ähnlicher Weise mit Dimethylsulfat *Methylhydrazin*, mit Bromäthyl *Äthylhydrazin* gewinnen. Die Reaktion wird noch untersucht.

²⁾ Wenn die Flüssigkeit bei dieser Probe nicht genügend verdünnt wird, fällt leicht ein hellroter Niederschlag einer Kupferverbindung des Nitrosomethylhydrazins, der zu Täuschungen Veranlassung geben kann.

gewechselt aus Äther aus, als dieser noch merkliche Mengen Nitrosoverbindung aufnimmt (violette Reaktion beim Schütteln mit verdünntem Eisenchlorid.)¹⁾ Aus den vereinigten Extrakten, die einen Teil der Nitrosoverbindung ölig abgeschieden haben, destilliert man, ohne zu trocknen, die Hauptmenge des Äthers ab und bringt im Exsiccator zur Trockne. Ausbeute 16—17 g etwas gelbliches, sonst reines Präparat (ber. 22,5 g). Zur Reinigung löst man in etwa 500 ccm Äther in der Wärme, wobei eine kleine Menge rötlicher Verunreinigung zurückbleibt, versetzt bis zur Trübung mit niedrig siedendem Petroläther und rührt, bis sich das Nitrosohydrazin in weißen Nadelchen abscheidet. Man setzt nun weiter Petroläther zu, solange Fällung eintritt. Aus dem Filtrat von den Nadelchen kann der Rest durch Verdunsten gewonnen werden.

Schöne weiße Nadeln, Schmelzp. 45°, sehr löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, noch schwerer in Petroläther.

0,2075 g gaben 0,1205 CO₂ und 0,1225 H₂O.

0,0817 g „ 41,2 ccm Stickgas bei 11° und 761 mm Druck.

0,0917 g „ in 11,85 g Benzol 0,54° Gefrierp.-Erniedrigung.

	Ber. für CH ₃ ON ₃	Gef.
C	16,00	15,84
H	6,67	6,56
N	56,00	56,15
M	75,00	70,40

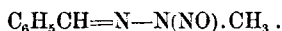
Nitrosomethylhydrazin ist schon bei gewöhnlicher Temperatur spurenweise flüchtig, über Kaliumcarbonat läßt es sich unbegrenzt aufbewahren. Seine wäßrige Lösung wird von Eisenchlorid, wie die aller Nitrosoderivate von *primären* Hydrazinen²⁾ intensiv violett ge-

¹⁾ Das unverbrauchte Methylhydrazin, etwa ein Sechstel des angewandten, kann aus der extrahierten Flüssigkeit durch alkalische Dampfdestillation gewonnen und wieder als Sulfat isoliert werden.

²⁾ Curtius und Pauli, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 852 (1901); Curtius und Darapski, Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 432 (1901); Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2809 (1908).

färbt, Mercurisalze geben eine weiße Fällung, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Salzsäure. Kupfersulfat gibt auf Zusatz von Natriumacetat oder auch Natronlauge eine hellrotbraune krystallinische Fällung, und eventuell zunächst eine rotbraune Färbung.

Benzalnitrosomethylhydrazin,

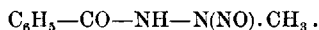


Benzaldehyd in wäßriger Suspension vereinigt sich mit Nitrosomethylhydrazin ebenso wie mit Nitrosobenzylhydrazin¹⁾ erst auf Zusatz einer Spur Schwefelsäure. Das quantitativ ausfallende gelbe Öl erstarrt beim Schütteln und gibt aus Alkohol hellgelbe Nadelchen vom Schmelzp. 77—78°, welche die Liebermannsche Reaktion zeigen.

0,1585 g gaben 35,4 ccm Stickgas bei 14° und 749 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_3$	Gef.
N	25,76	25,88

Benzoylnitrosomethylhydrazin,



5 g Nitrosomethylhydrazin werden mit etwa 150 ccm Wasser, 60 ccm 10 prozentiger Natronlauge und 10 g Benzoylchlorid erst unter Kühlung mit Eiswasser, dann bei Zimmertemperatur verrührt.

Auf Säurezusatz fällt das Benzoylderivat weiß krystallinisch aus (10,6 g) und wird aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadelchen, leicht löslich in Alkalien, Schmelzpunkt, rasch erhitzt bei 126—127° (Zersetzung), langsam erhitzt kann er unter 120° heruntergehen. Gibt keine violette Eisenchloridreaktion, wohl aber die Liebermannsche Reaktion.

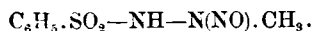
0,1220 g gaben 0,2408 CO_2 und 0,0550 H_2O .

0,1221 g „ 25,7 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

¹⁾ Curtius, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2562 (1900).

	Ber. für $C_8H_5O_2N_3$	Gef.
C	53,63	53,83
H	5,03	5,04
N	23,46	23,72

Benzolsulfonnitrosomethylhydrazin,



4,5 g Nitrosomethylhydrazin werden in 150 ccm $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge mit 7,6 ccm Benzolsulfochlorid anfänglich unter Wasserkühlung, dann ohne diese gerührt, bis nach etwa 2 Stunden alles Sulfochlorid verbraucht ist. **Man** fällt unter Eiskühlung mit Salzsäure und krystallisiert aus Benzol oder Äther unter Zusatz von Petroläther um.

Schwach gelbliche, zu Krusten vereinigte Nadeln, Schmelzp. 83° , leicht löslich auch in Soda, die keine violette Eisenchloridreaktion geben.

0,1914 g gaben 0,2753 CO_2 und 0,0741 H_2O .

0,1783 g „ 30,1 ccm Stickgas bei 16° und 752 mm Druck.

0,3004 g „ 0,3275 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_5O_3N_3S$	Gef.
C	39,07	39,23
H	4,19	4,30
N	19,53	19,49
S	14,88	14,97

Nitrosobenzylhydrazin und Oxalester.

Die Zersetzung des Nitrosobenzylhydrazins in Stickoxydul und Benzylamin verläuft in Nitrobenzol durchaus nicht glatt,¹⁾ sie wird es aber, wenn man in Oxalester erhitzt.

0,5382 g gaben mit Oxalester aufgeköcht 82,4 ccm N_2O (im Nitrometer über Schwefelsäure gemessen).

	Ber. für $C_7H_5O_3N_3$	Gef.
N_2O	29,13	27,57

Aus dem Oxalester entsteht dabei *Benzylloxaminsäureester*, $C_7H_7NH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$. 1,5 g Nitrosobenzylhydrazin

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2810 (1908).

werden mit 7,5 g Oxalester aufgekocht; nach ganz kurzer Zeit ist kein Nitrosobenzylhydrazin mehr mit Eisenchlorid nachweisbar. Auf Zusatz von Petroläther und etwas Benzol scheiden sich etwa 0.1 g *Dibenzylloxamid* ab. Man filtriert und destilliert mit Dampf, solange im Destillat mit Ammoniak noch Oxalester nachweisbar ist. Das im Kolben bleibende Öl wird ausgeäthert und mit Kaliumcarbonat getrocknet.

Nachdem aller Äther im Exsiccator verdampft ist, erstarrt es auf Reiben zu einer festen Masse, deren Schmelzpunkt von 48° auch durch Umfällen aus Äther mit Petroläther sich nicht ändert.

Der gleiche Körper wird auch erhalten, wenn man *Benzylamin* mit überschüssigem Oxalester kocht und wie eben beschrieben aufarbeitet. Schmelzpunkt und Mischprobe 48° .

0,2190 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 16° und 738 mm Druck.

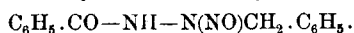
	Ber. für $C_{11}H_{13}O_3N$	Gef.
N	6,76	6,92

Benzylloxamid, $C_7H_7NH.COCO.NH_2$. Dasselbe wurde aus dem Benzylloxaminsäureester beider Bildungsweisen durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Ammoniak als grobkörniger Niederschlag erhalten, der zum Unterschied von Oxamid in Aceton löslich ist. Aus viel Essigäther krystallisiert, bildet es weiße Nadelchen vom Schmelzp. 223° .

0,1468 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei $14,5^{\circ}$ und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2N_2$	Gef.
N	15,73	16,12

Benzoylnitrosobenzylhydrazin,



Wird aus 6 g Nitrosobenzylhydrazin, 6 g Benzoylchlorid und 120 ccm Natronlauge von 3,3 Proz. genau wie das entsprechende Methylderivat (S. 248) dargestellt und zeigt auch die gleichen Eigenschaften. Ausbeute 8,8 g, Schmelzp. $126-127^{\circ}$.

0,1708 g gaben 0,4121 CO₂ und 0,0805 H₂O.

0,1743 g gaben 24,9 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₂	Gef.
C	65,88	65,80
H	5,10	5,24
N	16,47	16,41

Benzolsulfonylnitrosobenzylhydrazin,



3 g Nitrosobenzylhydrazin werden in 200 ccm heißem Wasser gelöst und unter Rühren beim Erkalten fein verteilt ausgeschieden. Dann setzt man 4 g Ätznatron in sehr wenig Wasser und 5,1 ccm Benzolsulfochlorid zu und verfährt wie bei dem entsprechenden Methylderivat (S. 249). Das Rohprodukt, 1,2 g, wird aus Äther mit Petroläther gefällt. Gelbliche Nadelchen, leicht löslich in Soda, geben die Liebermannsche Reaktion. Schmelzpunkt 115—116°.

0,1775 g gaben 0,3482 CO₂ und 0,0731 H₂O.

0,1806 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 17° und 745 mm Druck.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	Gef.
C	53,61	53,50
H	4,47	4,58
N	14,43	14,37

Methylenbisnitrosobenzylhydrazin,



1,5 g Nitrosobenzylhydrazin in 150 ccm Wasser werden mit 3 ccm Formaldehyd versetzt und mit Schwefelsäure eben angesäuert, worauf sich das Kondensationsprodukt bald krystallinisch aus der getrübbten Flüssigkeit abscheidet. Nach 12 Stunden wird filtriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Kleine, ganz farblose Tafeln vom Schmelzp. 103°.

0,1564 g gaben 0,3283 CO₂ und 0,0818 H₂O.

0,1602 g „ 37,1 ccm Stickgas bei 16,5° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂	Gef.
C	57,32	57,25
H	5,73	5,81
N	26,75	26,79

Das Kondensationsprodukt gibt starke Liebermannsche Reaktion, mit Eisenchlorid gibt es im ersten Augenblick keine Violettfärbung, doch tritt dieselbe bald ein, indem die Salzsäure Nitrosobenzylhydrazin abspaltet.

II. Isoazotate.

Natriummethylisoazotat,



3 g Nitrosomethylhydrazin werden in 4—8 ccm Methylalkohol gelöst, mit 10 ccm 4fach normalem Natriummethylat und mit 50—80 ccm absolutem Äther vermischt. Dazu gibt man 8 ccm Äthylnitrit¹⁾ in etwas Äther hinzu und kühlt mit Eiswasser. Falls nicht zuviel Holzgeist angewandt war, beginnt die Ausscheidung des sehr voluminösen Isoazotates bald unter Erwärmung und Entwicklung von Stickoxydul, sonst setzt man noch Äther zu. Nach beendeter Reaktion gibt man nach Bedarf weiteren Äther zu, filtriert, wäscht mit absolutem Äther und trocknet schließlich über Natronkalk und Schwefelsäure.

Bei allen Operationen sind Feuchtigkeit und Kohlensäure möglichst auszuschließen.

Man erhält so das *Natriummethylisoazotat* als weißen, aus feinen Nadelchen bestehenden Filz, der in Wasser mit alkalischer Reaktion²⁾ leicht löslich ist. Vor Feuchtigkeit und Kohlensäure geschützt, ist das Salz beliebig haltbar.

Mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen im Röhrchen verpufft es unter Feuererscheinung. Leitet man über das trockne Salz ganz trockne Kohlensäure, so wird es unter Dampfentwicklung zersetzt, enthält die Kohlensäure auch nur eine Spur Feuchtigkeit, so tritt in wenigen Augenblicken Entzündung und heftige Explosion ein.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde daher das Salz mit verdünnter Schwefelsäure oder, was weniger

¹⁾ Mit Äthylnitrit erhält man reinere Präparate als mit Amylnitrit.

²⁾ Vielleicht von anhängendem Alkali verursacht.

heftig verläuft, mit fester Benzoesäure und Wasser zersetzt. Dazu wurde ein ähnlicher Apparat benutzt, wie er zur Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten dient; der Gewichtsverlust ergab die Menge des Stickstoffs.

I. 0,5955 g verloren, mit H_2SO_4 zersetzt, 0,2080 g.

0,2950 g gaben 0,2575 Na_2SO_4 .

II. 0,6402 g verloren, mit Benzoesäure und Wasser zersetzt, 0,2044 g.

	Ber. für $\text{CH}_3\text{ON}_2\text{Na}$	Gef.	
		I	II
N	34,14	34,93	34,07
Na	28,04	28,30	—

Die wäßrige oder alkoholische Lösung des Natriumsalzes gibt mit Kupferacetat eine prächtig rotviolette Färbung des Kupfersalzes, das sich, besonders in Wasser, rasch unter Gasentwicklung zersetzt. Man kann dieses Kupfersalz hier wie bei anderen Isoazotaten geradezu als empfindliche Reaktion benutzen.

Schüttelt man die frisch bereitete Lösung mit alkoholhaltigem Äther, so wird das Kupfersalz spurenweise mit violetter Farbe aufgenommen.

Mit Mercurinitrat entsteht eine weiße Fällung.

Diazomethan aus Methylisoazotat. Erhitzt man das trockne Natriumsalz im Ölbad bei 12 mm Druck langsam von 130° bis schließlich auf 200° , so schlägt sich in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage *Diazomethan* als gelber, fester Körper nieder, der durch seine bekannten Reaktionen unzweifelhaft festgestellt wurde.

Leitet man durch eine Suspension des Natriumsalzes in Äther trockne Kohlensäure, so entwickelt sich zwar Stickstoff, daneben führt die Kohlensäure aber reichlich *Diazomethan* mit. In stark gekühltem Äther läßt es sich mit gelber Farbe kondensieren und kann dann an seinen charakteristischen Reaktionen erkannt werden.

Freies Isodiazomethan, $\text{CH}_3\cdot\text{N}=\text{N}-\text{OH}$, wandelt sich also sofort in *Diazomethan*, CH_2N_2 , um. Man bekommt daher die Reaktionen des letzteren überall, wo ersteres in Freiheit gesetzt wird. Säuren entwickeln aus der

wäßrigen Lösung des Natriumsalzes sofort Stickstoff, bei Anwendung von *Benzoessäure* ist ihr Ester durch den Geruch sofort wahrnehmbar; behandelt man das Salz mit *Blausäure*, so ist nach dem Alkalischemachen deutlich Methylisonitril zu riechen, wie bei der Einwirkung von Diazomethan auf Blausäure;¹⁾ durch Einwirkung von β -Naphthol entsteht β -Naphthylmethyläther (Schmelzp. 71—72°, Geruch). Stickstoffhaltige Kupplungsprodukte wurden daher bis jetzt auch mit Acetessigester und Malonester ebensowenig erhalten, wie das mit Diazomethan möglich gewesen ist.²⁾

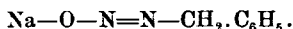
Zur *Reduktion des Natriummethylisoazotates* wird es im 30 fachen Gewicht 8—10 procentiger Natronlauge gelöst unter zeitweiser Kühlung mit Aluminiumspänen behandelt. Nach etwa 2 Stunden entwickeln Säuren keinen Stickstoff mehr; man destilliert mit Dampf, aus dem Destillat ist leicht und in guter Ausbeute *Methylhydrazinsulfat* zu isolieren (Schmelzpunkt, Mischprobe, Reaktionen).

Zur *Oxydation* wird die Lösung von 0,6 g Isoazotat in 20 ccm 8 procentiger Natronlauge mit 5 g Ferricyanalkalium in 30 ccm Wasser über Nacht hingestellt. Man säuert an und äthert aus. Der Ätherrückstand ist *Methylnitramin* (Schmelzpunkt, Mischprobe, Reaktionen).

Umgekehrt führt die *alkalische Reduktion des Methylnitramins* zum Isoazotat. Man löst das Nitramin in Wasser, setzt etwas Alkali und Aluminiumspäne zu. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde gießt man vom Aluminium ab, versetzt zur Zerstörung von Methylhydrazin unter Kühlung so lange mit Silbernitrat, als noch Gasentwicklung stattfindet, filtriert und setzt vorsichtig Kupfersulfat oder -acetat hinzu. Dabei kann man für Momente die Entstehung des charakteristischen violetten Kupfermethylisoazotates beobachten.

¹⁾ Peratoner und Palazzo, Atti del Acad. de Lincei 16, II, 432 (1907).

²⁾ Vgl. auch unten bei Benzylisoazotat.

Natriumbenzylisoazotat,

Darstellung und Natriumbestimmung sind schon früher gegeben worden.¹⁾

Das Salz ist sehr zersetzlich, so daß es nach dem Trocknen sich nicht mehr ganz klar in Wasser löst.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben daher durchweg zu niedere Resultate. Zur Analyse (I. und II.) wurde die wäßrige Lösung in eine Kohlensäureatmosphäre getropft und dann mit Kohlensäure völlig zersetzt; das Stickgas wurde über Kalilauge gemessen. Bei III. wurde der Gewichtsverlust bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure bestimmt, wie bei dem Methylisoazotat.

- I. 0,2585 g gaben 35,2 ccm Stickgas bei 9° u. 749 mm Druck.
 II. 0,2267 g „ 31,4 ccm „ „ 11° „ 750 mm „
 III. 0,7615 g verloren 0,1244 Stickgas.

	Ber. für	Gef.		
	$\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_2\text{Na}$	I	II	III
N	17,72	16,22	16,31	17,72

Im Kohlensäurestrom wird das trockne Salz unter Gasentwicklung lebhaft zersetzt, wie das Methylisoazotat, aber ohne Explosion. Bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht *Benzylalkohol* (Siedep. 206°, Reaktionen), daneben eine kleine Menge hochsiedender Substanz, vielleicht Dibenzyläther. Stickstoffhaltige Kondensationsprodukte wurden bis jetzt weder mit Malonester noch mit β -Naphthol isoliert. Letzteres wirkt in alkoholischer Lösung beim Erwärmen unter Bildung von β -Naphthylbenzyläther²⁾ (Schmelzp. 98°) ein.

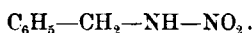
Die Reduktion ergibt Benzylhydrazin. 2,7 g in 100 ccm Natronlauge von 8 Proz. wurden unter Eiskühlung mit 5 g Aluminiumspänen versetzt. Am nächsten Morgen war kein Isoazotat mehr vorhanden. Das entstandene Benzylhydrazin wurde ausgeäthert, dem Äther mit Salz-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2810 (1909).

²⁾ Staedel, diese Annalen 217, 47 (1883).

säure entzogen und zur Identifizierung in Nitrosobenzylhydrazin (Schmelzp. 72° , Mischprobe. Reaktionen) übergeführt.¹⁾

Benzylnitramin,



4 g Benzylisoazotat, in 16 ccm 10prozentiger Natronlauge gelöst, werden zu einem Gemisch von 24 ccm Natronlauge und 240 ccm Ferricyankaliumlösung (= 24 g) gegeben, wobei eine geringe Gasentwicklung nicht zu vermeiden ist. Nach 40 Stunden säuert man zur Zerstörung von etwas unverändertem Isoazotat an, macht wieder alkalisch und äthert zunächst den Benzylalkohol, dann aus der wieder angesäuerten Lösung das Nitramin aus, welches nach dem Verjagen des Äthers als bald erstarrendes Öl zurückbleibt (1,68 g). Zur Reinigung löst man es in Benzol, setzt Petroläther fast bis zur Trübung zu, impft und kühlt. Weiße Nadeln, deren Menge durch weiteren Petroläther noch vermehrt wird. Schmelzpunkt konstant bei $38-39^{\circ}$. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, zerfließlich in Äther.

0,1468 g gaben 0,2967 CO_2 und 0,0721 H_2O .

0,1550 g „ 25,4 ccm Stickgas bei $16,5^{\circ}$ und 743 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$	Gef.
C	55,26	55,12
H	5,26	5,46
N	18,42	18,63

Mercurisalz. 0,5 g Nitramin in 10 ccm Alkohol gelöst, werden mit 150 ccm Wasser klar verdünnt und durch Mercurinitrat gefällt. Weißer Niederschlag, der mit salpetersäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen wird.

0,2940 g gaben 0,1355 HgS.

	Ber. für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Hg}$	Gef.
Hg	39,84	39,71

¹⁾ Es ist dies die bequemste Methode, auch kleine Mengen Benzylhydrazin nachzuweisen.

Die *Reduktion des Nitramins gibt Benzylisoazotat*. Man übergießt mit Wasser, löst vorsichtig in Natronlauge, setzt etwas Aluminiumspäne und dann noch Lauge bis zur ganz geringen Gasentwicklung zu. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde gibt eine Probe der Flüssigkeit mit Kupfersalz reichlich violettes Kupferisoazotat, mit Säuren oder beim Kochen reichliche Stickstoffentwicklung. Benzylhydrazin (Reduktion von Silber) tritt unter diesen Umständen erst bei längerem Stehen auf.

III. Hydrazoverbindungen und ihre Nitrosamine.

Nitrosohydrazomethan,



1. *Aus Nitrosomethylhydrazin.* Zu 15 g Nitrosomethylhydrazin in 275 ccm Natronlauge (= 30 g NaOH) werden unter heftigem Turbinieren 75 ccm Dimethylsulfat eingetropft, wobei die Temperatur auf 35—40° steigen darf. Wenn alles Dimethylsulfat verbraucht ist, wird im Extraktionsapparat ausgeäthert. Der mit Kaliumcarbonat getrocknete Äther wird mit der Kolonne vorsichtig abdestilliert, der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Mit minimalem Vorlauf und geringem Rückstand gehen 13,5 g bei 10 mm und 56° ganz konstant über.

2. *Aus Hydrazomethan.* 30 g Bichlorhydrat werden mit Natronlauge von 10 Proz. gelöst und neutralisiert, dann setzt man 150 ccm 5 fach normales Nitrit (3 Mol.) zu, säuert mit Essigsäure an und läßt über Nacht stehen. Die wieder alkalisch gemachte Flüssigkeit, welche kaum mehr Hydrazomethan enthält, wird verarbeitet wie oben. Ausbeute 9—10 g Nitrosoverbindung vom konstanten Siedep. 56° bei 10 mm.

Die Analysen, sowohl der Präparate aus Nitrosomethylhydrazin (I—III), als auch der aus Hydrazomethan (IV—VI), gaben, selbst als das verwandte Hydrazomethan durch Reduktion von Azomethan dargestellt war (VII), fast stets zuwenig Stickstoff und zuviel Kohlenstoff.

Verhalten und Bildungsweise lassen aber keinen Zweifel, daß wirklich *Nitrosohydrazomethan* vorliegt.

I.	0,2123 g	gaben 0,2220 CO ₂ und 0,1532 H ₂ O.
	0,1390 g	„ 53,8 ccm Stickgas bei 8° u. 752 mm Druck.
II.	0,2270 g	„ 0,2330 CO ₂ und 0,1660 H ₂ O.
	0,1395 g	„ 55,4 ccm Stickgas bei 8° u. 751 mm Druck.
III.	0,2807 g	„ 0,2925 CO ₂ und 0,2005 H ₂ O.
	0,1652 g	„ 65,6 ccm Stickgas bei 11° u. 737 mm Druck.
IV.	0,2972 g	„ 0,2996 CO ₂ und 0,2122 H ₂ O.
	0,0882 g	„ 36,2 ccm Stickgas bei 14° u. 752 mm Druck.
V.	0,1342 g	„ 0,1365 CO ₂ und 0,0961 H ₂ O.
	0,1056 g	„ 42,1 ccm Stickgas bei 14° u. 758 mm Druck.
VI.	0,1383 g	„ 0,1397 CO ₂ und 0,0955 H ₂ O.
VII.	0,2070 g	„ 0,2074 CO ₂ „ 0,1461 H ₂ O.
	0,1007 g	„ 40,1 ccm Stickgas bei 13° u. 750 mm Druck.

	Ber. für C ₃ H ₇ ON ₃	I	II	III	Gef. IV	V	VI	VII
C	26,96	28,52	27,99	28,42	27,49	27,74	27,55	27,32
H	7,86	8,01	8,12	7,93	7,93	7,96	7,99	7,84
N	47,19	46,25	47,38	46,12	47,77	46,80	—	46,43

Nitrosohydrazomethan ist ein hellgelbes, mit Wasser mischbares Öl von eigentümlichem Geruch, spez. Gew. 1,09, auch mischbar mit organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig, und zersetzt sich an der Luft allmählich. Im Röhrchen erhitzt, verpufft es unter Feuererscheinung.

Die *Eisenchloridreaktion* ist, wie auch bei den anderen Mononitrosohydrazoverbindungen, *rein blau*, auf Zusatz von Natronlauge entsteht eine rotbraune Lösung. *Kupfersulfat* färbt die wäßrige Lösung grün, auf Zusatz von Natronlauge entsteht eine hellrotbraune Lösung, die beim Stehen rotbraune Krystallblättchen ausscheidet. *Mercurinitrat* gibt keine Fällung, ammoniakalisches *Silber* wird in der Kälte reduziert.

Hydrazomethanbichlorhydrat.

Zu 5 g Nitrosomethylhydrazin in 3 ccm Wasser werden allmählich 20 ccm rauchende Salzsäure getropft.

Das stürmisch entwickelte Gas besteht wesentlich aus Stickstoff, in dem etwas Stickoxyd und Chlormethyl (Siedep. -23°) nachgewiesen wurden.

Die saure Lösung wird eingedampft, beim Anrühren mit starker Salzsäure krystallisiert reichlich Hydrazomethanbichlorhydrat, Schmelz. 170° , in schönen Nadeln.

0,1888 g gaben 34,6 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

0,1870 g „ 0,4022 AgCl.

Ber. für $C_2H_5N_2 \cdot 2HCl$

Gef.

N 21,05

20,78

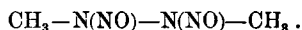
Cl 53,38

53,13

Das Salz stimmt in jeder Hinsicht mit dem durch Methylierung von Diformylhydrazin erhaltenen überein.¹⁾

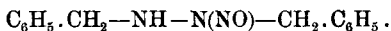
Die salzsauren Mutterlaugen enthalten ein wenig Methylamin.

Dinitrosohydrazomethan,



Dasselbe fällt als gelbes schweres Öl, wenn Nitrosohydrazomethan oder salzsaures Hydrazomethan mit Salzsäure und Nitrit versetzt wird. Da es sich andauernd unter Gasentwicklung zersetzt, konnte es nicht analysiert werden. Eine Probe, der freiwilligen Zersetzung überlassen, verflüchtigte sich vollkommen. Aus dem entwickelten Gas wurde bei -80° *Azomethan* kondensiert (Siedep. $1,5^{\circ}$, charakteristische Reaktionen), der nicht kondensierte Anteil war reines Stickoxyd.²⁾

Nitrosodibenzylhydrazin,



3 g Nitrosobenzylhydrazin werden mit 3 g Benzylchlorid und 10 ccm Natronlauge von 10 Proz. bei 80°

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2577 (1909).

²⁾ Vgl. die entspr. Beobachtungen von Knorr und Weidel, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3523, Fußnote (1909); ich hatte die Zersetzung des Dinitrosohydrazomethans schon vor dieser Publikation beobachtet. Die analoge Zersetzung des Dinitrosohydrazobenzols in Azobenzol und Stickoxyd ist schon von Baeyer beobachtet; Ber. d. d. chem. Ges. 2, 683 (1869).

8 Stunden mit der Turbine gerührt. Nach dem Erkalten wird das halbfeste Reaktionsprodukt auf Ton abgepreßt und aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrySTALLISIERt. Ausbeute 3 g. Fast weiße Nadelchen vom Schmelz. 69° , welche in alkoholischer Lösung eine intensive blaue Eisenchloridreaktion geben. Kupfersulfat mit Natriumacetat gibt eine helle rotbraune Fällung.

0,1667 g gaben 0,4260 CO_2 und 0,0947 H_2O .

0,1378 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 16° und 753 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$	Gef.
C	69,76	69,70
H	6,22	6,31
N	17,42	17,60

Dieselbe Mononitrosoverbindung fiel auch aus, als die etwa 2 prozentige Lösung von Dibenzylhydrazinchlorhydrat mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt wurde.

Gibt man zur Lösung der Nitrosoverbindung in Eisessig und etwas Wasser unter Eiskühlung Permanganat solange es verbraucht wird (geringe Gasentwicklung), so fällt durch Wasser nach vorsichtiger Lösung des Mangandioxyds mit schwefliger Säure Nitrosobenzalbenzylhydrazon;¹⁾ gelbe Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 89° , Mischprobe.

Durch Kochen mit Salzsäure wird Nitrosodibenzylhydrazin unter Gasentwicklung und Bildung geringer Mengen Benzaldehyd und Benzylchlorid in salzsaures Dibenzylhydrazin zurückverwandelt.

Dinitrosodibenzylhydrazin,



Dasselbe ist schon von Curtius in nicht ganz reinem Zustande erhalten worden.

¹⁾ Curtius u. Quedenfeldt, Journ. f. prakt. Chem. [2] 58, 379 (1898); Curtius, ebenda 62, 94 (1900).

3 g salzsaures Dibenzylhydrazin werden mit $\frac{3}{4}$ ccm konz. Schwefelsäure verrieben. Man löst das so erhaltene Sulfat in 75–100 ccm Wasser, wirft Eis ein und tropft überschüssiges Nitrit und verdünnte Schwefelsäure zu. Die gelbliche Fällung wird nach einigen Minuten abgesaugt, rasch getrocknet, in wenig Äther unter Zusatz von Ligroin gelöst und in fester Kohlensäure gekühlt.

Hellgelbe Krystallmasse, Schmelzp. konstant 44° . Die übrigen Eigenschaften entsprechen den Angaben von Curtius.

0,1025 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 13° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_4O_2$	Gef.
N	20,74	20,92

Bei gelindem Erwärmen unter Luftabschluß geht der Dinitrosokörper in die Azoverbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 - N = N - CH_2 \cdot C_6H_5$ über (vgl. unten).

Symm. Dibenzylhydrazin.

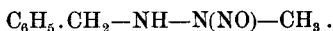
Statt durch Reduktion mit einem großen Überschuß Na-Amalgam nach Curtius, stellt man es weit besser durch elektrolytische Reduktion aus Benzalazin dar. 30 g Benzalazin in 200 ccm Methylalkohol heiß gelöst und mit 60 ccm 5 n-methylalkoholischem Kali versetzt, werden bei etwa 60° an einer Bleikathode (etwa 350 qcm) mit 10 Ampère 2 bis $2\frac{1}{4}$ Stunde elektrolysiert. Die Anode, ein Blei- oder allenfalls auch Eisenrohr, welches unten geschlossen, mit Wasser-zu- und -abfluß versehen, zugleich als Kühler dient, steht in einer Tonzelle in etwa $2\frac{1}{2}$ n-methylalkoholischem Kali. Im Anfang tritt kaum Wasserstoffentwicklung auf. Nach beendeter Reduktion übersättigt man die farblose Kathodenflüssigkeit mit Salzsäure und leitet Dampf ein. Indem der Methylalkohol fortgeht, löst sich zunächst das ausgeschiedene Chlorkalium, dann scheiden sich massenhaft weiße Blättchen des Dibenzylhydrazinchlorhydrates aus, die nach

Abblasen alles Holzgeistes kalt filtriert und mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Ausb. 26 g.¹⁾

Mit Kupfersulfat und Natriumacetat gibt die alkoholische Lösung des Chlorhydrates eine orangegelbe Fällung, ähnlich wie Hydrazomethan- und Methylbenzylhydrazinchlorhydrat.

Dimethylketazin $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ wird unter den gleichen Bedingungen nicht reduziert, es entstehen höchstens Spuren eines Silber reduzierenden Körpers. Die leichte Reduzierbarkeit des Benzalazins ist also, wie in vielen ähnlichen Fällen, bedingt durch die Nachbarschaft von Phenyl und Doppelbindung.

β -Benzyl- α -nitroso- α -methylhydrazin,



3,6 g Nitrosomethylhydrazin, 6,4 g Benzylchlorid und 20 ccm Natronlauge von 10 Proz. werden bei 60° 8 bis 10 Stunden mit der Turbine gerührt.

Das beim Erkalten erstarrte Reaktionsprodukt ist nach dem Abpressen fast rein, Schmelzp. 52—53°, Ausb. 6 g, und wird aus Äther in großen, fast farblosen Prismen erhalten vom Schmelz. 53°, die in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löslich sind.

I. 0,1596 g gaben 0,3400 g CO_2 und 0,0956 H_2O .

0,1322 g „ 30,0 ccm Stickgas bei 19° und 746 mm Druck.

II. 0,1312 g „ 29,2 ccm „ „ 18° „ 754 mm „

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	Gef.	
		I	II
C	58,18	58,10	—
H	6,66	6,65	—
N	25,45	25,60	25,50

¹⁾ Die Ausbeute sinkt sehr, wenn die Tonzelle zu durchlässig ist. Dann wandert organische Substanz an die Anode, wird dort oxydiert, und indem sie zurückwandert, verunreinigt sie noch das Reduktionsprodukt. Die Durchlässigkeit mangelhafter Zellen wird ohne wesentliche Widerstandserhöhung sehr verringert, wenn man sie vor Benutzung mit *Wasser* befeuchtet.

Die Substanz gibt die blaue Eisenchloridreaktion, mit Natriumacetat und wenig Kupfersulfat fällt aus der wäßrig-alkoholischen Lösung eine rotbraune Kupferverbindung.

Dieselbe Nitrosoverbindung entsteht durch vorsichtige *Nitrosierung* des unten beschriebenen *symm. Methylbenzylhydrazins*. 4 g Bichlorhydrat in etwa 6 ccm Wasser werden mit Natronlauge von 10 Proz. neutralisiert, mit 6 ccm 5 n-Nitrit versetzt und mit Essigsäure schwach angesäuert.

Die allmählich erstarrende Ausscheidung hat nach dem Umkrystallisieren den Schmelzp. 53° und ist identisch mit dem eben beschriebenen Nitrosamin (Mischprobe, Reaktionen).

Oxydation zu Benzalnitrosomethylhydrazin. 2 g in 15 ccm Eisessig mit 15 ccm Wasser gelöst, werden unter Vermeidung zu starker Erwärmung mit Permanganat von 5 Proz. oxydiert (verbraucht 22 ccm, berechnet 15 ccm), bis das zunächst ausfallende Mangandioxyd einige Minuten ungelöst bleibt. Beim Verdünnen mit Natriumsulfatlösung fällt das Hydrazon bald erstarrend aus.

Schmelzp., aus Alkohol krystallisiert, 77°, Mischprobe mit dem Seite 248 beschriebenen *Benzalnitrosomethylhydrazon* ergab Identität.

0,1530 g gaben 34,3 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9ON_3$	Gef.
N	25,76	25,78

β-Methyl-α-nitroso-α-benzylhydrazin,



Man löst 10 g Nitrosobenzylhydrazin in 400 ccm warmem Wasser, versetzt mit 250 ccm Natronlauge von 8 Proz., tropft unter fortwährendem Rühren bei 30 bis 35° 50 ccm Dimethylsulfat zu und läßt unter Rühren erkalten. Das teilweise krystallinisch ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der bald erstarrende Äther-

rückstand krystallisiert aus Äther unter Zusatz von Petroläther in schönen weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 39° , die in ihren Eigenschaften und Reaktionen durchaus dem Isomeren vom Schmelzpt. 53° (S. 262) gleichen, nur daß sie noch leichter löslich sind.

0,1510 g gaben 0,3210 CO_2 und 0,0915 H_2O .

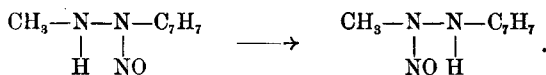
0,1458 g „ 32,3 ccm Stickgas bei 13° und 749 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3$	Gef.
C	58,18	57,98
H	6,66	6,65
N	25,45	25,79

Mit dem Isomeren gibt der Körper eine sehr starke Schmelzpunktdepression.

Die *Oxydation* wurde wie bei dem Isomeren (S. 263) in Essigsäure mit Permanganat ausgeführt. Sie lieferte statt der zu erwartenden Verbindung $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}(\text{NO})\text{C}_7\text{H}_7$, oder des allenfalls auch möglichen oben (S. 251) beschriebenen Methylenbisnitrosobenzylhydrazins unerwarteterweise das *Benzalnitrosomethylhydrazin*, $\text{CH}_3-\text{N}(\text{NO})-\text{N}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$ (Schmelzpunkt, Mischprobe). Es hatte also eine Wanderung der Nitrosogruppe stattgefunden.

In Berührung mit Säuren, z. B. in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Mineralsäure geht das Methylnitrosobenzylhydrazin (Schmelzpt. 39°) in einigen Tagen leicht in das isomere Benzylnitrosomethylhydrazin (Schmelzpt. 53°) über:



Das beruht offenbar auf einer Abspaltung von salpetriger Säure und Nitrosierung des entstehenden Methylbenzylhydrazins (vgl. S. 265). Bei weiterer Einwirkung der Mineralsäure entsteht schließlich durch die oxydierende Wirkung der salpetrigen Säure leicht aus beiden Isomeren Benzalnitrosomethylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{NO})-\text{CH}_3$.

Symm. Methylbenzylhydrazin,



Bichlorhydrat. 2 g Methylnitrosobenzylhydrazin (Schmelzp. 39°) werden in sehr wenig Wasser gelöst mit rauchender Salzsäure gekocht. Ein Teil wird unter Bildung von Stickstoff, etwas Chlormethyl, Benzylchlorid und Benzaldehyd völlig zerstört, aus der eingedampften Flüssigkeit krystallisiert aber das Methylbenzylhydrazinbichlorhydrat auf Zusatz von Salzsäure in schönen weißen Nadeln aus (1,4 g), die in Wasser sehr leicht, in Salzsäure viel schwerer löslich sind und aus letzterer umkrystallisiert werden. Schmelzp. 140° (Zers.).

0,1786 g gaben 0,3017 CO₂ und 0,1342 H₂O.

0,2005 g „ 23,7 ccm Stickgas bei 16° und 743 mm Druck.

0,2218 g „ 0,3022 AgCl.

	Ber. für C ₈ H ₁₂ N ₂ .2HCl	Gef.
C	45,93	46,07
H	6,69	6,87
N	13,39	13,46
Cl	33,97	33,69

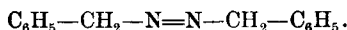
Das isomere Benzylnitrosomethylhydrazin (Schmelzpunkt 53°) gibt mit Salzsäure unter denselben Erscheinungen das gleiche Bichlorhydrat.

Mit Kupfersulfat und Natriumacetat fällt aus der Lösung des Chlorhydrates ein gelbbrauner Niederschlag, ähnlich wie bei dem Hydrazomethan,¹⁾ der aber bald schmierig wird.

Mit Eisenchlorid und etwas Nitrit entsteht eine blaue Färbung, die auf der Bildung der Mononitrosoverbindung beruht. Über die Nitrosierung vgl. S. 263.

IV. Azoverbindungen.

ω-Azotoluol, symmetrisches Diphenylazomethan,



Man löst 10 g salzsaures Dibenzylhydrazin in 300 ccm heißen Wassers, gibt 100 ccm Ammoniak von etwa

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2577 (1910).

20 Proz. zu und versetzt die erhaltene Milch mit 250 cem Wasserstoffsuperoxyd von ca. 3 Proz. Man erhitzt noch 5 Minuten auf dem Wasserbade, kühlt in Eis und saugt ab. Ausbeute 6,9 g fast reines, etwas gelbliches ω -Azotoluol vom Schmelzp. $30,5^{\circ}$, das aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Ganz rein und weiß erhält man es durch Dampfdestillation. Weiße Blättchen, Schmelzp. $31,5^{\circ}$.

- I. 0,1332 g gaben 0,3894 CO_2 und 0,0792 H_2O .
 0,1587 g „ 17,9 cem Stickgas bei 9° u. 755 mm Druck.
 0,2023 g „ in 9,85 Aceton $0,15^{\circ}$ Siedepunkserhöhung.
 II. 0,1893 g „ „ 10,06 „ 0,146 „ „

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$	Gef.	
		I	II
C	80,00	79,73	—
H	6,66	6,61	—
N	13,33	13,47	—
M	210,00	229,00	215,00

Auch durch Oxydation des salzsauren Dibenzylhydrazins in sehr verdünnter Lösung (1:200) mit etwas Eisenchlorid entsteht ω -Azotoluol, aber nur in geringer Ausbeute.

Genau das gleiche ω -Azotoluol erhält man durch Zersetzung des Dinitrosodibenzylhydrazins. Man erhitzt dasselbe unter Durchleiten von sauerstofffreiem Wasserstoff auf 40° . Dabei schmilzt es unter Entwicklung von Stickoxyd; wenn dieselbe beendet ist, erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu reinem ω -Azotoluol vom Schmelzp. $30,5^{\circ}$. ω -Azotoluol ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, es ist nicht explosiv wie das Azomethan und verschmiert bei längerem Aufbewahren.

Versetzt man die konz. alkoholische Lösung mit einem Tropfen Salzsäure, so wird schon nach 1 Stunde durch Wasser Benzalbenzylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, gefällt. Schmelzp. 63° , Mischprobe, sehr schnelle Verschmierung an der Luft.¹⁾ Natronlauge be-

¹⁾ Curtius und Quedenfeldt, Journ. f. prakt. Chem. [2] 58, 374 (1898); Curtius, ebenda [2] 62, 90 (1900).

wirkt in gleicher Weise die Umlagerung schon in 5 Minuten. Beim Kochen von ω -Azotoluol mit Säuren entstehen daher sofort Benzaldehyd und Benzylhydrazin.

Dinitrosodibenzylhydrazin geht leicht in Nitrosobenzalbenzylhydrazon über.¹⁾ Diese Umwandlung beruht also darauf, daß das zunächst gebildete ω -Azotoluol sich zu Benzalbenzylhydrazon umlagert, das dann nitrosiert wird.

Die *Reduktion des ω -Azotoluols* mit Aluminiumamalgam in Äther gibt wieder Dibenzylhydrazin, das als Chlorhydrat isoliert wurde. Erhitzt man die Azoverbindung im Vakuum in einem Anschützkölbchen im Ölbad, so beginnt bei 150—160° Gasentwicklung. Bei 175—180° (Badtemperatur) stürmische Zersetzung, es destilliert reichlich *Dibenzyl* über, Schmelzpunkt nach dem Krystallisieren aus Methylalkohol 52°, Mischprobe.

Benzolazophenylmethan,



Das symmetrische *Benzylphenylhydrazin* hatte sich bisher nur zu Benzalphenylhydrazon oxydieren lassen.²⁾ Auch hier läßt sich aber der zunächst entstehende, allerdings sehr veränderliche Azokörper isolieren. 6 g salzsaures Benzylphenylhydrazin werden auf dem Wasserbade mit 30 ccm Ammoniak von 20 Proz. und dann mit 150 ccm käuflichem *Wasserstoffsuperoxyd* versetzt. Man destilliert mit Dampf, im Kolben bleibt erheblich Benzalphenylhydrazon, die Azoverbindung geht als gelbes Öl über, das ausgeäthert und über Kaliumcarbonat getrocknet wird. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt sie als orangefarbenes, nicht erstarrendes Öl (Analyse I). Ausbeute 1,5 g.

Auch mit *Eisenchlorid* wird derselbe Körper erhalten. 3 g Hydrazochlorhydrat in 300 ccm Wasser gelöst, werden

¹⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 94 (1900).

²⁾ Schlenk, Z. f. pr. Chem. [2] 78 52 (1908).

mit 35 ccm normaler Eisenchloridlösung versetzt. Das ausgeschiedene gelbe Öl wird nach 2—3 Minuten ausgeäthert usw. Die so erhaltene Azoverbindung ist reiner gelb als die mit Dampf destillierte, wird aber allmählich auch immer mehr rot. Ausbeute 1,1 g (Analyse II).

I. 0,1237 g gaben 0,3594 CO₂ und 0,0725 H₂O.

II. 0,1520 g „ 0,4410 CO₂ „ 0,0856 H₂O.

0,1420 g „ 16,9 ccm Stickgas bei 11° u. 757 mm Druck.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₃ N ₂	Gef.	
		I	II
C	79,55	79,13	79,24
H	6,12	6,26	6,51
N	14,28	—	14,13

Benzolazophenylmethan lagert sich bei Zimmertemperatur in einigen Tagen, bei 200° sehr rasch in Benzalphenylhydrazon um (Schmelzp. 156°, Mischprobe, Bülow's Reaktion). Ebenso krystallisiert das Hydrazon in wenigen Augenblicken unter Erwärmung aus, wenn man die konz. alkoholische Lösung der Azoverbindung mit etwas alkoholischem Kali oder verdünnter Salzsäure versetzt.

Die *Reduktion* mit Aluminiumamalgam führt in einigen Stunden glatt wieder zum Benzylphenylhydrazin, neben Spuren von Anilin und einer alkalischen Base, wohl Benzylamin. Daneben ist reichlich durch Umlagerung entstandenes Benzalphenylhydrazon vorhanden, das, wie ein Kontrollversuch zeigte, unter diesen Umständen nicht reduziert wird.

Bei dieser Untersuchung, die fortgesetzt wird, erfreute ich mich der ausgezeichneten Unterstützung der Herren Dr. Feibelmann und Dr. Schmidt.

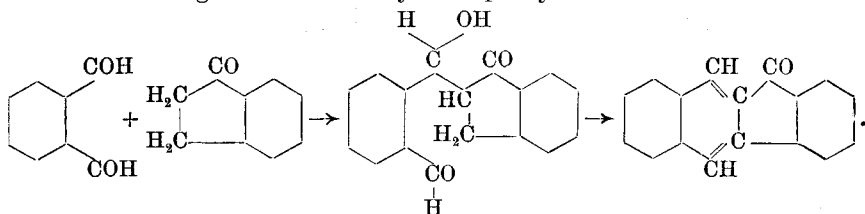
Über Abkömmlinge des Isonapthofluorens (*o*-Phenylen- β,β -naphthylenmethans);

von *Johannes Thiele* und *Alexis Wanscheidt*.

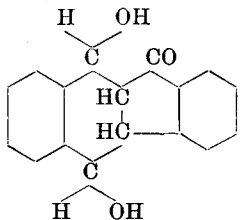
[Aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

Wir haben das vor einiger Zeit beschriebene *o*-Phenylen- β,β -naphthylenketon,¹⁾ das wohl kürzer als *Isonapthofluorenon* zu bezeichnen wäre, näher untersucht, wobei sich seine völlige Analogie mit dem Fluorenon deutlich bestätigte.

Bei der Kondensation von *o*-Phthalaldehyd mit Hydrindon, dessen Darstellung sich in einigen Punkten verbessern ließ, entsteht zunächst ein Additionsprodukt, welches noch näher zu untersuchen ist. Durch Kochen mit Kali geht es in Phenylen-naphthylenketon über:



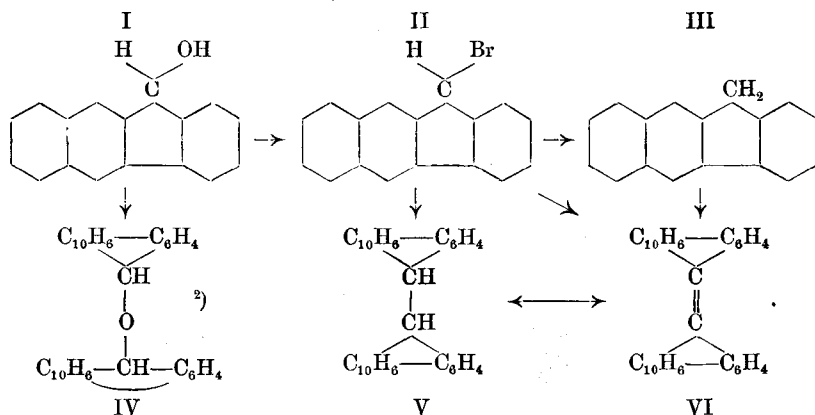
Da das Zwischenprodukt alkalische Silberlösung sofort reduziert, liegt wahrscheinlich ein Aldehyd, das *o*-Aldophenyl- β -oxymethyl- α -hydrindon vor und nicht das isomere Tetrahydronaphthalinderivat



Mit Hydroxylamin gibt das Isonapthofluorenon ein *Oxim*, durch Reduktion entsteht der sekundäre Alkohol,

¹⁾ Thiele und Schneider, diese *Annalen* **369**, 288 (1909).

Isonaphtholfluorenol (I), welcher durch einfaches Erhitzen oder durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure leicht in den *Di-isonaphtholfluorenyläther*? (IV) übergeht. Durch Chlor- oder Bromwasserstoff erhält man sehr leicht aus dem Fluorenol das *Isonaphtholfluorenyl-chlorid* bzw. *-bromid* (II). Durch Reduktion des Bromides schließlich entsteht das *Isonaphtholfluoren* (III) selbst; mit Jodnatrium in Aceton nach der Methode von Finkelstein¹⁾ wird das Brom aus dem Bromid ohne Ersatz herausgenommen, es bildet sich das *Di-isonaphtholfluorenyl* (V):



Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Isonaphtholfluorenylbromid (II) unter Bildung eines dem Dibiphenylenäthen entsprechenden roten Kohlenwasserstoffes, des *Bis-phenylen-bis- β,β -naphthylen-äthers* (VI) bot anfangs unerwartete Schwierigkeiten. Sie gelingt aber ganz glatt durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf die kalte Acetonlösung des Bromids. Die Gegenwart von viel Aceton ist Bedingung für den Verlauf der Reaktion. Auf ganz gleichem Wege läßt sich aus

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1528 (1910).

²⁾ Während des Druckes wies Kliegl nach (Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2488 [1910]), daß der auf analogem Wege dargestellte „Fluorenäther“ von Barbier von dem wirklichen Fluorenäther verschieden ist. Dadurch wird auch zweifelhaft, ob hier wirklich Di-isonaphtholfluorenyläther vorliegt.

9-Bromfluoren glatt und ganz rein auch das *Dibiphenyläthen* darstellen.¹⁾

Das Bis-phenylen-bis-naphthylen-äthen schließlich geht durch Reduktion leicht in das *Di-isonaphthofluorenyl* (V) über, und entsteht aus diesem, sowie aus Isonaphthofluoren selbst durch Erhitzen mit Bleioxyd.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Hydrozimmtsäurechlorid.

Statt mit Phosphorpentachlorid nach Kipping²⁾ stellt man Hydrozimmtsäurechlorid weit besser mit Thionylchlorid dar. Man tropft zu erwärmter Hydrozimmtsäure so lange Thionylchlorid, als Salzsäure und Schwefeldioxyd entwickelt werden, dann treibt man zunächst auf dem Wasserbade das überschüssige Thionylchlorid ab und destilliert das Hydrozimmtsäurechlorid im Vakuum. Ausbeute bei Anwendung reiner Materialien fast quantitativ (Siedep. 105° bei 10 mm).

α-Hydrindon.

Kipping²⁾ hat bis 55 Proz. der Theorie an Hydrindon aus Hydrozimmtsäurechlorid erhalten, nach folgender Modifikation seines Verfahrens erhält man 95 Proz.

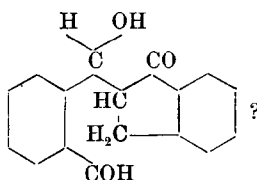
50 g Chloraluminium werden in einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben mit etwas Petroläther vom Siedep. 60—70° auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt, indem man unter kräftigem Umschütteln 50 g Hydrozimmtsäurechlorid in 100 g desselben Petroläthers zutropft. Die Reaktionsmasse wird bald braun und die zuerst ölig ausgeschiedene Aluminiumverbindung krystallisiert plötzlich. Zur Beendigung der Reaktion wird unter kräftigem Umschütteln weiter er-

¹⁾ Die Einwirkung von Kali auf Halogenverbindungen oder auf manche Ester und Alkohole verläuft in *Aceton* vielfach ganz anders, wie in Alkoholen oder Wasser. Untersuchungen darüber sind im Gange.

²⁾ Journ. chem. Soc. 65, 485 (1894).

hitzt, bis die Krystallmasse wieder zerfließen ist, dann zersetzt man mit kaltem Wasser und treibt nach Entfernung des Petroläthers das Hydrindon mit Dampf über. Dem mit Natriumsulfat gesättigten Dampfdestillat wird das Hydrindon mit Äther entzogen, der es beim Verdampfen als bald krystallisierendes Öl ganz rein zurückläßt. Schmelzp. 40° , Ausbeute 37 g.

o-Aldophenyl- β -oxymethyl- α -hydrindon?



Man löst 1 g Hydrindon und 1 g *o*-Phthalaldehyd in wenig Alkohol, setzt 50 ccm Wasser und unter Umschütteln 10 ccm Natronlauge von 10 Proz. zu. Nach halbstündigem Schütteln wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus Alkohol und etwas Aceton umkrystallisiert, eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Kleine weiße Nadelchen vom Schmelzp. 185° (Zersetzung), leicht löslich in Aceton, Benzol und Essigester, schwerer in Alkohol, kaum in Äther und Petroläther.

0,1469 g gaben 0,4130 CO_2 und 0,0685 H_2O .

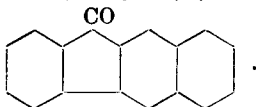
0,1465 g „ 0,4147 CO_2 „ 0,0735 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$	I	II
C	76,68	76,64	76,63
H	5,26	5,22	5,61

Die alkoholische Lösung des Körpers gibt mit Ammoniak auf Zusatz von Kali eine sehr intensive Farb-reaktion, die je nach Mengenverhältnissen, Konzentrationen und Wasserzusatz grün, blau oder rot sein kann. Alkalisch-ammoniakalische Silberlösung wird rasch reduziert (vgl. theoretischen Teil) und zwar ohne Farbreaktion, falls nicht zuviel Alkali und Ammoniak angewandt wurden. Konz. Schwefelsäure löst mit braungelber Farbe.

Durch Kochen mit methylalkoholischem Kali entsteht Isonaphthofluorenon.

Isonaphthofluorenon (Phenylen- β,β -naphthylketon),



Besser als nach der früher gegebenen Vorschrift,¹⁾ die öfter nur das eben beschriebene Additionsprodukt liefert, erhält man dieses Keton wie folgt:

Zu einer am Rückflußkühler siedenden Lösung von 10 g o-Phthalaldehyd und 10 g Hydrindon läßt man während einer halben Stunde 25 ccm methylalkoholisches Kali von etwa 28 Proz. zutropfen und kocht dann noch 1 Stunde lang.

Die größtenteils schon in der Hitze aus der dunkelbraunen Lösung ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Erkalten mit Alkohol gewaschen und aus demselben umkrystallisiert. Ausbeute 11 g, gelbe Nadelchen vom Schmelzp. 152°.

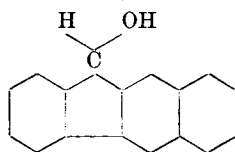
Das alkalische Filtrat läßt auf vorsichtigen Wasserzusatz noch etwas unreines Keton fallen, weiterer Wasserzusatz fällt gelbe Schmierien. Aus dem Filtrat davon fällt beim Ansäuern eine orange gefärbte Säure in sehr unreinem Zustande.

Oxim, $C_{17}H_{11}ON$. 2 g Keton in 100 ccm siedendem Alkohol werden mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1,1 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Ätznatron versetzt. Nach 2 Stunden verdünnt man mit Wasser, neutralisiert mit Salzsäure und krystallisiert das ausgeschiedene Oxim aus Alkohol um. Hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 231°.

0,2045 g gaben 0,6226 CO_2 und 0,0856 H_2O .

	Ber. für $C_{17}H_{11}ON$	Gef.
C	83,23	83,04
H	4,53	4,68

¹⁾ Diese Annalen 369, 293 (1909).

Isonaphthofluorenol,

10 g Isonaphthofluorenol in 150 ccm Alkohol werden am Rückflußkühler mit 100 ccm Kalilauge von 25 Proz. versetzt. In die siedende Lösung wird so lange Zinkstaub eingetragen, bis eine Probe der, tiefroten Flüssigkeit mit Wasser keine gelbe, sondern eine weiße Fällung gibt. Man saugt heiß vom Zinkstaub ab, setzt noch etwas Kali zu, verdünnt mit Wasser und krystallisiert das ausgefallene Carbinol aus Ligroin oder Benzol mit Tierkohle um. Die Reduktion ist auch mit Natriumamalgam ausführbar. Kleine farblose Tafeln, Schmelzp. 185° , leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform.

0,1762 g gaben 0,5672 CO_2 und 0,0844 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$	Gef.
C	87,93	87,79
H	5,21	5,36

Durch Oxydationsmittel wird das Keton zurückgebildet. Konz. Schwefelsäure löst das Carbinol ähnlich wie das 9-Oxyfluoren allmählich mit tief violetter Farbe, die auf Zusatz von wenig Wasser rein blau wird.

Acetat, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{OCOCH}_3$. Dasselbe wird aus dem Carbinol durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten. Man zersetzt mit Wasser, preßt das bald erstarrende Acetat auf Ton ab, und krystallisiert aus Alkohol und dann aus Petroläther (Siedep. $60-70^{\circ}$) um. Weiße Nadelchen vom Schmelzp. 97° , leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0,1683 g gaben 0,5120 CO_2 und 0,0805 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gef.
C	83,18	82,95
H	5,15	5,35

Beim Erhitzen färbt das Acetat sich über 150°

rötlich, bei 250° erhält man unter Entweichen von Essigsäure eine tiefrote Flüssigkeit. Die rote Farbe rührt wohl von kleinen Mengen des unten beschriebenen *Bis-phenylen-bis-naphthylen-äthens* her, doch läßt es sich auf diesem Wege nicht darstellen, bei höherer Temperatur treten komplizierte Zersetzungen ein.

Di-isonaphthofluorenyl-äther, $C_{17}H_{11} \cdot O \cdot C_{17}H_{11} \cdot ?$

Versetzt man eine Lösung des Isonaphthofluorens in Essigsäureanhydrid mit etwas konz. Schwefelsäure, so fällt der oben genannte Äther als weißer Niederschlag aus, der mit Essigsäure gewaschen und zur Reinigung aus Benzol durch Petroläther gefällt wird. Amorpher Niederschlag, dessen Schmelzpunkt unscharf über 300° liegt.

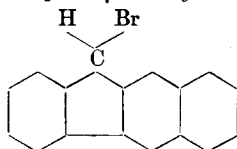
0,1931 g gaben 0,6440 CO₂ und 0,0808 H₂O.

	Ber. für C ₃₄ H ₂₂ O	Gef.
C	91,48	90,95
H	4,75	4,68

Derselbe Äther entsteht auch durch Erhitzen des Isonaphthofluorens auf hohe Temperatur als harzartige nur in Benzol leicht lösliche Masse.

Der analoge Difluorenyläther ist aus Fluorenalkohol von Barbier¹⁾ ganz ähnlich dargestellt worden.

Isonaphthofluorenylbromid,



Man löst *reines* Isonaphthofluorenol in wenig warmem Eisessig und setzt Eisessig-Bromwasserstoff zu. Das nach kurzer Zeit sehr reichlich ausgeschiedene Bromid wird nach dem Erkalten mit Eisessig gewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert. Farblose Nadelchen. Schmelzpunkt 162° (Zers.). Leicht löslich in Aceton.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 7, 507 (1876). Vgl. aber Fußnote 2 auf Seite 270.

0,1554 g gaben 0,0992 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{11}Br$	Gef.
Br	27,35	27,17

In konz. Schwefelsäure löst sich das Bromid beim Stehen oder in der Wärme mit der violetten Farbe des Carbinols.

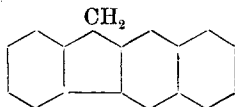
Isonaphthofluorenylchlorid, $C_{17}H_{11}Cl$.

Dasselbe fällt quantitativ, wenn man Chlorwasserstoff in die Eisessiglösung des Isonaphthofluorens einleitet und kann aus Ligroin oder Petroläther umkrystallisiert werden. Schmelzp. 150° .

0,2013 g gaben 0,0866 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{11}Cl$	Gef.
Cl	14,20	14,13

Isonaphthofluoren,



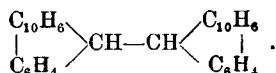
1 g Bromid in 30 g Eisessig wird mit 10 ccm konz. Salzsäure und 0,5 g Zinkstaub eine Stunde gekocht, oder man behandelt das Carbinol, wie oben angegeben, mit Bromwasserstoff-Eisessig, setzt noch etwas Eisessig zu und kocht mit Zinkstaub.

Der mit Wasser ausgefällte Kohlenwasserstoff wird aus Ligroin umkrystallisiert (Schmelzp. $192-194^{\circ}$), dann im Vakuum destilliert oder sublimiert (Schmelzp. 204°) und schließlich nochmals aus Ligroin krystallisiert, wodurch der Schmelzp. bei 208° konstant wird.

Weißer Kryställchen, deren Ligroinlösung grünlich fluoresziert; durch Oxydation entsteht Isonaphthofluorenon.

0,1726 g gaben 0,5967 CO_2 und 0,0872 H_2O .

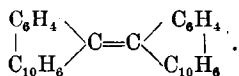
	Ber. für $C_{17}H_{12}$	Gef.
C	94,40	94,28
H	5,60	5,65

Di-isonaphthofluorenyl.

3 g Isonaphthofluorenylbromid in 100 g heißem Aceton werden mit 3 g Jodnatrium in 20 ccm Aceton einige Stunden gekocht, wobei sehr rasch Braunfärbung von Jod und Ausscheidung von Bromnatrium eintritt.¹⁾ Man fällt mit Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und krystallisiert aus Xylol oder Nitrobenzol um. Weiße Blättchen, die sich von etwa 250° ab röten und je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 260—270° mit tief roter Farbe unscharf schmelzen, offenbar unter Bildung des *Bis-phenylen-bis-naphthylen-äthens*. Immerhin läßt sich selbst bei 340° im Kohlensäurestrom keine Wasserstoffentwicklung nachweisen und aus der Schmelze ist ein großer Teil des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes wieder zu gewinnen.

0,1340 g gaben 0,4659 CO₂ und 0,0658 H₂O.

	Ber. für C ₃₄ H ₂₂	Gef.
C	94,88	94,82
H	5,11	5,45

Bis-phenylen-bis-β,β-naphthylen-äthen,

2 g Isonaphthofluoren-bromid in 60—70 ccm Aceton werden bei Zimmertemperatur mit dem trüben Gemisch aus 3 ccm 5 fach normalem methylalkolischem Kali und 10 ccm Aceton versetzt, wobei augenblicklich Abscheidung von Bromkalium und intensive Rotfärbung auftritt. Nach einer halben Stunde fällt man mit Wasser und reinigt den prächtig bläustichig roten Niederschlag durch Ausfällen seiner benzolischen Lösung mit Petroläther (Siedepunkt 30—40°) oder besser mit heißem absolutem Alkohol.

¹⁾ Vgl. Finkelstein, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1528 (1910).

Ausbeute 1,5 g.¹⁾ Intensiv rotes Krystallpulver oder bei langsamerer Abscheidung sehr dunkelrote Blättchen, weit blaustichiger als Dibiphenylenäthen, leicht löslich in Benzol, recht schwer in Alkohol und — in reinem Zustande — in Aceton. Schmelp. 232° nach vorherigem Sintern. In Chloroform nimmt der Kohlenwasserstoff langsam Brom auf.

I.	0,1570 g	gaben	0,5460 CO ₂	und	0,0675 H ₂ O.
II.	0,1477 g	„	0,5139 CO ₂	und	0,0651 H ₂ O.
	0,1429 g	„	10,94	in Benzol und	0,08° Siedepunkterhöhung.
			Ber. für		Gef.
			C ₃₄ H ₂₀	I	II
C			95,32	94,85	94,89
H			4,68	4,77	4,90
M			428.	—	424.

In *Methylalkohol* wird der rote Kohlenwasserstoff aus dem Bromid durch Kali nicht gebildet, auch nicht, wenn man ihn zunächst in wenig Aceton löst, dann mit viel Methylalkohol verdünnt und sofort Kali zusetzt (vgl. Einleitung). Auch die anderen gebräuchlichen Methoden zur Abspaltung von Bromwasserstoff versagen bei dem Bromid. Beim Erhitzen mit Pyridin entstehen zwar rote Lösungen, doch läßt sich aus denselben kein roter Kohlenwasserstoff isolieren und bei längerem Erhitzen werden sie mißfarbig dunkel.

Erhitzt man *Isonaphthofluorenbromid* für sich auf 180° und geht nach einigen Minuten auf 250°, so entweicht zwar fast die berechnete Menge Bromwasserstoff (26,3 Proz., ber. 27,7), aber der sehr dunkle Rückstand ist ein Gemenge von wenig eines roten Körpers — wohl der gesuchte Kohlenwasserstoff — mit größeren Mengen

¹⁾ Ganz ebenso kann man aus 9-Bromfluoren das *Dibiphenylenäthen* von Hoogewerff u. Dorp (Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1048 [1875]) und Graebe u. Stint (diese Annalen 291, 1 [1896]) ganz rein und in ausgezeichneter Ausbeute erhalten, während die Darstellung aus Fluoren und Bleioxyd ein schwer zu reinigendes Produkt liefert.

eines blauen, der wegen seiner geringeren Löslichkeit sich durch fraktionierte Fällung der Xylol- oder Benzol-lösung mit Petroläther abtrennen ließ.

Das *Isonaphthofluorencchlorid* verhält sich beim Erhitzen qualitativ ganz ebenso.

Erhitzt man schließlich *Isonaphthofluoren* mit der 4fachen Menge Bleioxyd eine halbe Stunde lang auf 300°, so läßt sich aus dem dunkeln Reaktionsprodukt durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Fällen mit Petroläther etwas unreiner roter Kohlenwasserstoff gewinnen.

Etwas besser gelingt die Oxydation des *Di-isonaphthofluorenyls*. 0,6 g wurden mit etwa 3 Mol. Bleioxyd 3 Stunden auf 300° erhitzt. Die Schmelze ergab mit Benzol ausgekocht und mit Alkohol gefällt, 0,3 g des roten Kohlenwasserstoffs (Schmelzp. 225°, Mischprobe).

Die *Reduktion des Bis-phenylen-bis-naphtylen-äthens* ist wegen seiner geringen Löslichkeit in Äther und in Alkoholen mit Aluminium- oder Natriumamalgam nur unbequem ausführbar. Am besten gelingt sie mit Natriumamalgam in siedendem Amylalkohol. Das noch etwas rötliche Reduktionsprodukt erwies sich, wie zu erwarten, als Di-isonaphthofluorenyl (Schmelzpunkt, Mischprobe).

Apparate für Laboratorium und Vorlesung;

von *Johannes Thiele*.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

1. Die Bogenlampe als Ersatz des Sonnenlichtes.

Seit 5 Jahren werden hier alle Chlorierungen und Bromierungen statt mit Sonnenlicht mit der elektrischen Bogenlampe ausgeführt.

Wir benutzen eine „*photographische Kopierlampe*“, die bei etwa 15 Ampère und 75—80 Volt und 20 ccm Abstand des Lichtbogens von dem Bromierungskolben der Hochsommersonne an Wirkung mindestens gleichkommt.

Zur bequemen Hantierung ist die Lampe mit Schnur und Rolle beweglich auf einem Holzstativ aufgehängt, (siehe Fig. 1). Zwei Drahringe, welche auf zwei Eisenstäben im Innern des Stativs schleifen, verhindern, daß sie sich um ihre Achse dreht, zwei Asbestschirme, die mit Glasstäben über den oberen Teller der Lampe gehängt sind, schützen die Stativsäulen vor der sehr starken Wärmestrahlung. Zum gleichen Zweck belegt man die Platte des Stativs mit Asbest. Um das Licht, welches im Arbeitsraume sehr störend wäre, abzublenden, wird der Glaszylinder der Lampe bis auf einen Streifen von passender Breite ebenfalls mit Asbestpapier belegt, das an den Rändern mit sirupösem Wasserglas festgeklebt ist.

Man rückt mit dem Chlorierungskolben möglichst nahe (20 ccm) an die Lampe. Bei der Chlorierung von p-Chlortoluol zu p-Chlorbenzalchlorid¹⁾ machte Hr. Dr. Straus allerdings die Erfahrung, daß in größter Nähe die Wirkung der Lampe sogar zu intensiv war. Das an der Eintrittsstelle im Überschuß vorhandene Chlor wurde verbraucht, ehe es sich in dem Dampfraum verteilen konnte, so daß merkliche Mengen von p-Chlorbenzotrìchlorid auch dann entstanden, wenn nur die berechnete Menge Chlor eingeleitet wurde. In einem solchen Falle muß man einige Centimeter weiter von der Lampe weggehen.

Falls die Wärmestrahlung der Lampe stört, setzt man vor diese einen mit Wasser gefüllten Rundkolben von 5 Liter; in seinen Brennpunkt kommt das zu beleuchtende Gefäß.

Die Lampe hat sich in allen Fällen als Ersatz des Sonnenlichtes bestens bewährt, so zur Darstellung von

¹⁾ E. Schwechten, Diss. Halle 1889; H. Erdmann, diese Annalen 272, 150 (1893).

Benzyl- und Benzalchloriden, Bromierung von Xylolen in der Seitenkette, Halogenadditionen usw.

Schließlich ist sie auch sehr gut zum Nachweis selbst schwacher Fluoreszenzen zu brauchen. So sieht z. B. Anthracen in ihren Strahlen himmelblau aus.

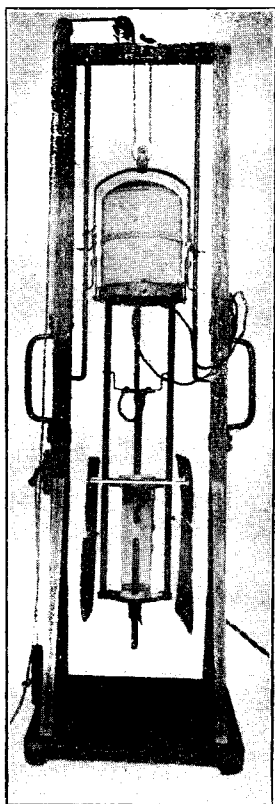


Fig. 1.

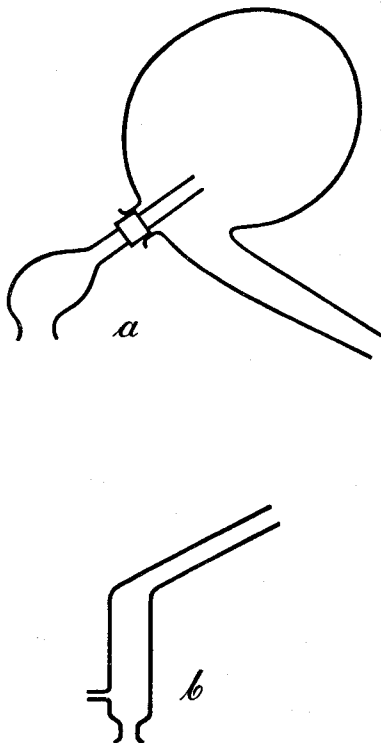


Fig. 2.

2. Apparat zur Bildung von Wasser aus den Elementen und zur thermischen Bildung von Stickoxyden.

Die zu ersterem Zwecke angegebenen Apparate sind entweder, wie die Quarz- und Platinapparate, sehr kostspielig, oder sie liefern nur kleine Mengen Wasser, oder

sie nehmen durch Verwendung von Kühlwasser dem Versuch für den Anfänger das Überzeugende.

Der nachstehend beschriebene Apparat vermeidet diese Fehler. Er besteht aus einer tubulierten Retorte von etwa 4—6 Litern in deren Tubulus einer der abgebildeten Vorstöße mit Kork eingesetzt ist. Zwischen Kork und das etwa 15 mm weite Abzugsrohr des Vorstoßes ist etwas Asbestpapier gewickelt, um Verkohlungen zu verhüten.

Der dünnwandige Vorstoß *a* (Fig. 2) ist nur geeignet, um die Verbrennung des Wasserstoffs in Luft zu zeigen. Man schiebt einfach eine Wasserstoffflamme in die untere Öffnung. Die Retorte beschlägt sich fast augenblicklich mit Wasser und nach kurzer Zeit tropft es reichlich aus dem Halse ab.

Um die Verbrennung in Sauerstoff zu zeigen, benutzt man den Vorstoß der Form *b* (Fig. 2). Durch das Seitenrohr leitet man Sauerstoff ein, und setzt in den Hals des Vorstoßes mit Stopfen ein dünnes Rohr aus Ton oder Magnesia, aus welchem der Wasserstoff brennt. Der zylindrische Teil des Vorstoßes soll 4 cm weit und etwa 15 cm lang sein. Man kann in diesem Apparat leicht 20 Liter Wasserstoff in 10 Minuten verbrennen und eine entsprechende Menge Wasser sammeln.

Um die *Verbrennung des Stickstoffs* zu zeigen, setzt man in den Stopfen, welcher das Rohr mit der Wasserstoffflamme trägt, ein zweites oben und unten offenes Glasrohr von etwa 5 mm Weite. Durch dieses Rohr wird bei der Verbrennung etwas Luft angesaugt, deren Stickstoff zum Teil mit verbrennt. Das ablaufende Wasser reagiert stark sauer und gibt sehr kräftige Reaktionen auf salpetrige Säure. Wenn der Versuch einige Minuten im Gange ist, ist im Retortenbauch sogar deutlich die braune Farbe des Stickstoffdioxyds zu erkennen.

3. Elektrisch heizbare Trichter, Siedeapparate usw.

Seit einiger Zeit kommen runde Heizplatten für 110 Volt von 10 cm Durchmesser mit einem Loch in der Mitte (auch mit 125 Volt zu belasten) zu sehr billigen Preisen in den Handel.¹⁾

Man legt eine solche Platte so in einen Blumentopf, daß sie 1—2 cm vom Boden absteht, verbindet ihre Klemmen durch dünne Drähtchen mit zwei Klemmschrauben, welche durch zwei in den Topf gebohrte Löcher führen, deckt die Öffnung des Topfes nach Bedarf mit Wasserbadringen ab, setzt einen Glastrichter ein, dessen Stiel durch die Heizplatte und den Blumentopf hindurch reicht, und man hat einen sauberen, nicht feuergefährlichen, sehr billigen *Heiztrichter*, der Temperaturen bis 160° selbst bei 15 cm Trichterdurchmesser leicht zu erreichen gestattet.

Um Beckmannsche Apparate zur *Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode* zu heizen, legt man die Heizplatte mit der Emailseite nach unten auf eine passende Unterlage, welche das Email nicht abdeckt²⁾ (niederer Dreifuß, porzellanene Schwefelsäureschale mit Fächern) und setzt den Porzellanmantel des Siedeapparates direkt auf die Metallseite der Platte. Die Temperatur wird durch einen Schieberwiderstand geregelt. Man kann mit dieser Heizung bei 125 Volt noch Molekulargewichte in Benzol bestimmen; die Empfindlichkeit des Siedeapparates gegen Luftzug ist jetzt vollkommen geschwunden. Im hiesigen Institut wird der Beckmannsche Siedeapparat seit 5 Jahren nur noch mit dieser Heizung benutzt.

¹⁾ Als „Heizplatten für beliebige Zwecke“ durch die Allgem. Elektrizitätsgesellschaft erhältlich (Preis 3,20 Mark), auch in anderen Dimensionen.

²⁾ Man darf die Emailseite nicht mit schlechten Wärmeleitern zudecken, weil die Platte dann leicht durch Schmelzen des Emails verdorben wird.

In ähnlicher Weise lassen sich diese Heizplatten natürlich auch in *Exsiccatoren* usw. einbauen.

4. Vorlesungsversuche, die ein Sieden in wäßriger Lösung erfordern.

Derartige Versuche, z. B. die Fällung des Eisens aus essigsaurer Lösung, werden sonst angestellt, indem man die Flüssigkeit in der Vorlesung in einem Kolben zum Sieden erhitzt. In viel kürzerer Zeit und außerordentlich viel prägnanter gelingen die meisten solchen Versuche auf folgende Art:

Man gießt die nicht zu verdünnten Reagenzien 2—4 cm hoch in Fußzylinder von etwa 30 cm Höhe und 4 cm Weite, die auch sonst die Stelle von Reagensgläsern vertreten, und füllt mit siedendem Wasser auf. Es ist mir dabei noch nie ein Zylinder gesprungen.

Ich führe einige solcher Versuche an, deren Zahl sich noch sehr vermehren ließe. *Hydrolyse von Eisenalaun*: Auf Zusatz des heißen Wassers wird die Flüssigkeit zusehends dunkler, plötzlich fällt das basische Salz aus. *Bildung und Zersetzung von Kupferwasserstoff*: Man setzt käufliche unterphosphorige Säure zu Kupfersulfat. Das siedende Wasser bewirkt zunächst Fällung von Kupferwasserstoff, der bald die Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung folgt. *Hydrolyse von Carbamaten*: Man leitet Kohlensäure in gekühlte ammoniakalische Chlorcalciumlösung. Auf Zusatz kochenden Wassers fällt aus der klaren Flüssigkeit sofort Calciumcarbonat. *Hydrolyse des Rohrzuckers*. Man vermengt Zuckerlösung mit Fehlingscher Lösung. Die eine Hälfte des Gemisches gibt mit kochendem Wasser keine Reaktion. Die andere macht man mit starker Salzsäure sauer, setzt etwas heißes Wasser, dann Natronlauge und zum Schluß viel heißes Wasser zu. Nach wenigen Augenblicken fällt Kupferoxydul. *Zersetzung von Mercurinitrat*: Man übergießt das trockne Salz erst mit sehr wenig kalten, dann mit sehr viel siedenden Wassers. Der ungelöste Anteil geht bald

in rotes Quecksilberoxyd über, schließlich scheidet sich dasselbe auch aus der Lösung ab. Besonders instruktiv verläuft die *Hydrolyse des Eisenchlorids*. Man gießt etwa 1—2 Finger hoch Eisenchloridlösung von etwa 10 Proz. in den Zylinder und setzt reichlich kochendes Wasser zu. Die Farbe der Lösung wird tiefbraun, ohne daß eine Fällung eintritt. Setzt man dann Salzsäure zu, zweckmäßig erst nach einigen Minuten, so wird zunächst das colloidal gelöste Hydroxyd oder basische Salz reichlich ausgeflockt und geht dann je nach Temperatur und Mengenverhältnissen mehr oder weniger rasch wieder in Lösung.

Additionsprodukte von Zinnhalogeniden an Carbonylverbindungen I.

Beitrag zur Theorie der Halochromie- erscheinungen;

von *P. Pfeiffer*.

(Experimentell bearbeitet von *O. Halperin*, *E. Pros* und
V. Schwarzkopf.)

(Eingelaufen am 5. September 1910.)

Zur Aufklärung der Konstitution der farbigen Metallsalz- und Säureadditionsprodukte organischer Verbindungen und damit auch der Natur der Halochromieerscheinungen, schien es mir notwendig zu sein, zunächst einmal systematisch möglichst einfach konstituierte Verbindungen auf ihre Additionsfähigkeit hin zu untersuchen. Da es sich bei den Halochromieerscheinungen meist um die Reaktionen von Carbonylverbindungen handelt, so wurden speziell diese als organische Komponenten gewählt; als anorganische dienten Zinntetrachlorid und

Zinntetrabromid, zwei Körper, denen die Eigenschaft zukommt, gut charakterisierte Molekülverbindungen einfacher Zusammensetzung zu geben.

Im folgenden sollen nun die dargestellten Additionsprodukte beschrieben werden; dann wird ihre Konstitution erörtert und im Anschluß daran der Versuch gemacht, eine Theorie der Halochromieerscheinungen zu entwickeln.

a) Darstellung und Eigenschaften der Additionsprodukte.

Um ein möglichst vollständiges Bild von den Additionsreaktionen der Carbonylverbindungen zu erhalten, wurden sowohl Aldehyde und Ketone, wie auch Säuren, Säurechloride, Ester und Amide näher untersucht, und zwar wurden, aus den oben angegebenen Gründen, von den einzelnen Verbindungen dieser sechs Körperklassen möglichst einfach konstituierte, nämlich die Benzoyl- und Cinnamoylverbindungen und einige ihrer Substitutionsprodukte ausgewählt.

Zur Darstellung der Molekülverbindungen ließen wir im allgemeinen die Komponenten in ätherischer, Benzol- oder Chloroformlösung aufeinander einwirken, nur in seltenen Fällen wurden die Reaktionen ohne Lösungsmittel durchgeführt. In bezug auf experimentelle Einzelheiten sei auf den speziellen Teil der Arbeit verwiesen.

Mit Säurechloriden konnten keine Additionsprodukte erhalten werden; weder Benzoylchlorid noch Cinnamoylchlorid geben bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 0° mit Zinntetrachlorid feste Verbindungen. Dagegen ließen sich sämtliche übrigen Carbonylverbindungen leicht mit Zinnhalogeniden vereinigen.

Über das Verhalten der Aldehyde sei folgendes mitgeteilt:

Benzaldehyd addiert sich sowohl an Zinntetrachlorid wie an Zinntetrabromid; es entstehen farblose, kristallinische Pulver, denen die Formeln:

$\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ [Schmelzpt. 187—189°] und
 $\text{SnBr}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ [Schmelzpt. 127—128°]

zukommen.

Diesen Additionsprodukten schließen sich in Zusammensetzung und Eigenschaften die Verbindungen des p-Oxy- und p-Methoxybenzaldehyds an; sie sind ebenfalls farblos und zum Teil gut krystallisiert. Näher untersucht wurden die folgenden:

$\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ [Schmelzpt. 185°],
 $\text{SnBr}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ [Schmelzpt. 154°],
 $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{CHO}$ [Schmelzpt. 158°].

Auch die entsprechenden Verbindungen des Salicylaldehyds und Salicylaldehydmethyläthers sind leicht darzustellen; sie haben die gleiche Zusammensetzung wie die Körper der p-Reihe, sind also mit letzteren isomer. Sie sollen demnächst in anderem Zusammenhang beschrieben werden.¹⁾

Man ersieht aus diesen Angaben, daß das Hydroxyl und Methoxyl, seien sie nun in o- oder in p-Stellung, keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Additionsprodukte haben; sie sind offenbar an der Bindung der Komponenten nicht beteiligt.

Die Verbindungen von Zinntetrachlorid und Zinn-tetrabromid mit Zimtaldehyd:

$\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CHO}$ und $\text{SnBr}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CHO}$, sind schon vor einiger Zeit von Rosenheim und seinen Schülern²⁾ untersucht worden. Sie wurden von neuem dargestellt, da uns speziell die Angabe interessierte, daß das Chlorid gelb, das Bromid aber farblos sein sollte; wir konnten uns diesen Unterschied nicht erklären. Bei unseren ersten Versuchen erhielten wir nun beide Körper in intensiv gelber Form. Es stellte sich aber bald heraus,

¹⁾ Gleichzeitig wird dann über die beiden Piperonalverbindungen $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5(\text{O}_2\text{CH}_2) \cdot \text{CHO}$ und $\text{SnBr}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5(\text{O}_2\text{CH}_2) \cdot \text{CHO}$ berichtet.

²⁾ Rosenheim u. Levy, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3667 (1904); Rosenheim u. Aron, ebenda 37, 3667 (1904).

daß die Farbe von einer Beimengung herrühren mußte; denn als wir den Zimtaldehyd zunächst sorgfältig über das Nitrat: $C_6H_5.CH=CH.CHO, HNO_3$ ¹⁾ reinigten und dann erst auf $SnCl_4$ und $SnBr_4$ einwirken ließen, entstanden fast völlig farblose Produkte.

Die Chloroverbindung schmilzt bei 225—230°, die Bromoverbindung bei etwa 195°; beide Körper werden durch Wasser schnell zersetzt.

Als letzter Aldehyd wurde noch Furfurol untersucht; er gibt mit Zinntetrachlorid eine außerordentlich leicht zersetzliche Verbindung der Zusammensetzung: $SnCl_4 \cdot 2(C_4H_3O)CHO$, welche auch im verschlossenen Gefäß allmählich tiefschwarz wird.

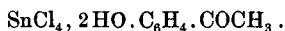
Den Aldehyden $C_6H_5.CHO$ und $C_6H_5.CH=CH.CHO$ schließen sich die beiden Ketone $C_6H_5.COCH_3$ und $C_6H_5.CH=CH.COCH_3$ an. Ihre $SnCl_4$ -Verbindungen besitzen die Formeln:



es werden also wiederum auf 1 Mol. Zinntetrahalogenid 2 Mol. der organischen Komponente aufgenommen.

Beide Additionsprodukte sind leicht zersetzlich; der Acetophenonkörper ist vollständig farblos, der Benzalacetonkörper besitzt eine hellgelbe Farbe.²⁾

Daß auch bei den Ketonen das Phenolhydroxyl keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Molekülverbindungen hat, zeigt die $SnCl_4$ -Verbindung des p-Oxyacetophenons; es kommt ihr die normale Formel zu:³⁾



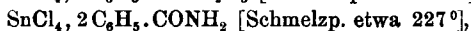
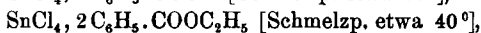
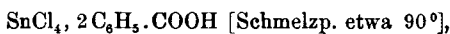
Von den Säuren und ihren Derivaten, den Estern und Amiden, wurden zunächst die Verbindungen der Benzoylreihe auf ihre Additionsfähigkeit hin untersucht.

¹⁾ Das Nitrat ist in reinem Zustand ganz farblos.

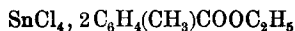
²⁾ Ob die Verbindung in ganz reinem Zustande farblos ist, läßt sich bei ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht feststellen.

³⁾ Diese Verbindung wird demnächst im anderen Zusammenhang beschrieben werden.

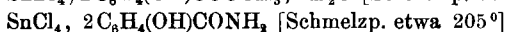
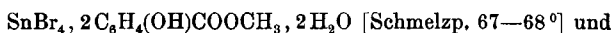
Sowohl Benzoesäure, wie auch Benzoesäureester und Benzamid addieren leicht Zinntetrachlorid. Es entstehen die normal zusammengesetzten Verbindungen:



denen sich dann noch die Verbindung des o-Toluylsäureesters:

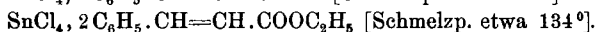
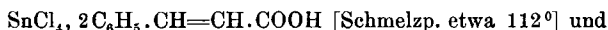


und die beiden Derivate der Salicylreihe:



anschließen.

Der Körper $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CONH}_2$ ist schon von Rosenheim¹⁾ beschrieben worden; wir können seine Angaben vollauf bestätigen, ebenso seine Mitteilungen über die beiden Additionsprodukte der Cinnamoylreihe:



Zur Ergänzung haben wir noch die sehr stabile Zimtamidverbindung dargestellt:



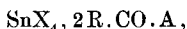
Bemerkenswert sind die hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Verbindungen der Säureamidreihe; diese Körper sind überhaupt recht stabil. Die drei wasserfreien Esteradditionsprodukte zeichnen sich durch große Zerfließlichkeit aus; die wasserfreie Verbindung von Salicylsäuremethylester und Zinntetrabromid herzustellen, ist nicht gelungen; sollte sie überhaupt existieren, so ist sie jedenfalls bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 0° flüssig; das oben erwähnte Hydrat ist sehr gut krystallisiert, es bildet durchsichtige, dicke Tafeln.

Alle dargestellten Säure-, Säureester- und Säureamidverbindungen sind farblos, und alle enthalten wiederum auf 1 Mol. SnX_4 2 Mol. der Carbonylverbindung.

¹⁾ Rosenheim u. Schnabel, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2780 (1905); Rosenheim u. Levy, ebenda **37**, 3668 (1904).

b) Konstitution der Additionsprodukte.

Wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, haben die Additionsprodukte der Zinnhalogenide an die Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester und Amide der Benzoyl-, Oxy- und Methoxybenzoyl-, Cinnamoyl- und Furoylreihe die übereinstimmende einfache Zusammensetzung:



wobei wir unter R ein Phenyl-, Oxyphenyl-, Methoxyphenyl-, Cinnamenyl- oder Furylradikal, unter A ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, Hydroxyl-, Äthoxy- bzw. Amingruppe verstehen.

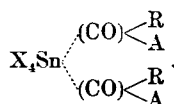
Es liegt daher nahe anzunehmen, daß alle diese Körper nach ein und demselben Schema konstituiert sind und daß das ihnen allen gemeinschaftliche Carbonyl, das sich ja durch große chemische Affinität auszeichnet, die Bindung von Zinnhalogenid und organischer Komponente bedingt.

Über die nähere Art und Weise dieser Verknüpfung läßt sich folgendes aussagen:

Aus der Konstitution zahlreicher Molekülverbindungen der Zinnhalogenide und Alkylzinnhalogenide mit Aminen, Sulfiden und Salzen von Metallen und metallähnlichen Radikalen geht unzweifelhaft hervor, daß Zinn die Koordinationszahl 6 besitzt; ferner ergibt sich, daß die Additionsprodukte der Zinnreihe fast ausnahmslos zu den reinen Anlagerungsverbindungen gehören, mithin die Zinnhalogenide keine Tendenz zur Bildung von Einlagerungsverbindungen haben.

Es sind also die Körper $\text{SnX}_4, 2\text{R.CO.A}$ ebenfalls zu den reinen Anlagerungsverbindungen zu rechnen; dann müssen wir uns aber ihre Konstitution so vorstellen, daß die beiden Moleküle R.CO.A einfach die beiden freien Koordinationsstellen des SnX_4 -Moleküls ausfüllen, indem die die Komponenten verbindenden CO-Gruppen koordinativ einwertig wirken.

Damit erhalten wir für unsere Verbindungen die allgemeine Konstitutionsformel:

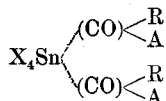


Als Stütze für die Annahme der koordinativen Einwertigkeit des Carbonyls (gegen Zinn) möchte ich noch anführen, daß sogar das freie Carbonyl, also das Kohlenoxyd, in zahlreichen Molekülverbindungen koordinativ einwertig auftritt. Vor allem existieren zahlreiche Kohlenoxydverbindungen des Platins, die sich in ihrer Zusammensetzung und ihrem gesamten chemischen Verhalten so eng bestimmten Halogenosalzen und Platosaminen bekannter Konstitution anschließen, daß über die koordinative Äquivalenz von CO mit NH_3 und NC_5H_5 kein Zweifel herrschen kann.

Zum Beweise mögen folgende Beispiele dienen:¹⁾

$[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_3]\text{Me}$, $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Br}_3]\text{Me}$ entsprechen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{Me}$, $[\text{PtPyCl}_3]\text{Me}$.
 $[\text{Pt}(\text{CO})\text{PyCl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{CO})\text{PyBr}_2]$ entsprechen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{PyCl}_2]$, $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$.
 $[\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ entspricht $[\text{PtPy}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$.

Die oben für die Verbindungen $\text{SnX}_4, 2\text{R.CO.A}$ abgeleitete allgemeine Formel

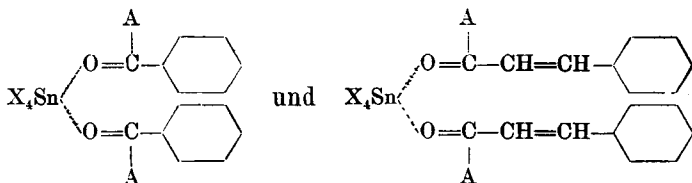


erlaubt zwei Auflösungen, indem Zinn entweder an Kohlenstoff oder an Sauerstoff gebunden sein kann. Berücksichtigt man nun, daß Zinn viel größere Affinität zum Sauerstoff als zum Kohlenstoff hat, so folgt, daß von diesen beiden Bindungsarten nur die Zinn-Sauerstoffbindung in Betracht kommen kann. Die Verbindungen, $\text{SnX}_4, 2\text{R.CO.A}$ sind demnach als reine Anlagerungsverbindungen aufzufassen, in denen Zinn koordinativ mit den Sauerstoffatomen der Carbonyle verknüpft ist.²⁾

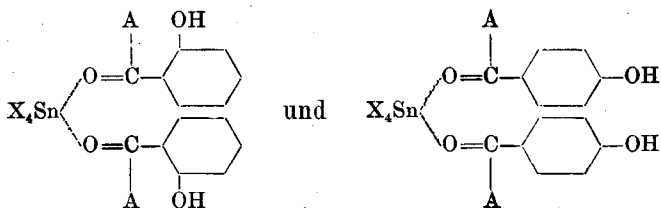
¹⁾ In der Fe-Reihe entspricht die CO-Verbindung $[\text{Fe}(\text{CO})\text{Cy}_5]\text{Me}_3$ der NH_3 -Verbindung $[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cy}_5]\text{Me}_3$.

²⁾ Siehe hierzu vor allem auch die Abhandlung von A. Werner „Über die Konstitution der Oxoniumsalze“, diese Annalen 322, 296 (1902).

Wir werden also den Additionsprodukten der Benzoyl- und Cinnamoylreihe die Konstitutionsformeln:



geben und den Verbindungen der Salicyl- und p-Oxybenzoylreihe die analogen Formeln:



zuerteilen.

Die hier für eine Reihe von Molekülverbindungen abgeleiteten Konstitutionsformeln lassen sich leicht auf zahlreiche analoge Körper übertragen. Vor allem werden wir uns die Konstitution der farbigen Additionsprodukte von Metallsalzen und Säuren an Dibenzalacetone, Dicinnamylidenacetone, Chinone usw. ähnlich wie die der obigen Verbindungen vorzustellen haben.

Auf die Berechtigung einer solch weitgehenden Ausdehnung des Gültigkeitsbereichs unserer koordinativen Formulierungen werde ich in einer demnächst erscheinenden Publikation noch zu sprechen kommen.

An dieser Stelle möchte ich noch zu zeigen versuchen, inwieweit die Koordinationslehre geeignet ist, etwas über die Ursache der Halochromieerscheinungen auszusagen.

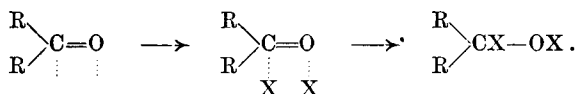
c) Theorie der Halochromieerscheinungen.

Wir wollen unsere Betrachtungen auf die Halochromieerscheinungen solcher ungesättigter Verbindungen

beschränken, welche Lückensysteme enthalten.¹⁾ Unsere Problemstellung läßt sich dann folgendermaßen präzisieren: Wodurch wird es bedingt, daß die valenzmäßige Absättigung eines Lückensystems die eventuell vorhandene Farbe zum Verschwinden bringt, die Bildung einer Molekularaddition aber Farbe erzeugt bzw. verstärkt? Mir scheint der Grund im folgenden zu liegen:

Nach der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen sättigen doppelt gebundene Atome ihre Valenzen nicht vollständig ab, vielmehr bleibt an jedem derselben noch ein Affinitätsrest, eine Partialvalenz übrig, durch welche Additionsreaktionen ermöglicht werden.

Die valenzmäßige Absättigung eines Lückensystems stellt man sich nun nach Thiele so vor, daß die hinzutretenden Atome bzw. Radikale sich zunächst der Partialvalenzen der doppelt gebundenen Atome bemächtigen, worauf dann in zweiter Phase ganze Valenzen beansprucht werden, indem die doppelte Bindung in eine einfache übergeht, z. B.:

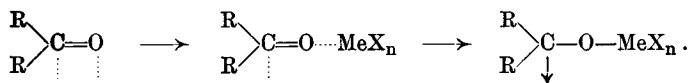


Daß bei solchen Reaktionen aus einem ursprünglich farbigen Körper ein farbloser wird, ist ohne weiteres verständlich, da ja nach unseren heutigen Anschauungen die Farbe rein organischer Verbindungen an den ungesättigten Zustand von Lückensystemen geknüpft ist.

Wesentlich abweichend hiervon verläuft die Absättigung der Valenzen bei der Bildung der Molekularadditionen. Nehmen wir als Beispiel die Anlagerung von SnX_4 bzw. HX an die CO-Lücke. Nach den obigen Erörterungen bindet sich der Addend nur an das Sauerstoffatom des Carbonyls. Die Folge wird sein, daß nur hier die Restaffinität abgesättigt wird, worauf dann, nach

¹⁾ Die hier gegebene Theorie läßt sich auch auf die Halochromieerscheinungen des Triphenylmethylchlorids und verwandter Verbindungen anwenden.

den meist sehr erheblichen Wärmetönungen zu schließen, ein bestimmter, von Fall zu Fall wechselnder Betrag der Affinität des Sauerstoffatoms verbraucht wird. Dann muß aber das C-Atom der CO-Lücke einen mehr oder weniger stark ausgeprägten ungesättigten Charakter annehmen, d. h. sich bis zu einem gewissen Grade dem dreiwertigen Zustand nähern:



In diesen charakteristischen Affinitätsänderungen erblicke ich nun die Ursache der Halochromieerscheinungen; sie sind auf die Herausbildung stark ungesättigter Einzelkohlenstoffatome zurückzuführen, in Analogie mit der Tatsache, daß die Farbe der meisten rein organischen Verbindungen durch den ungesättigten Charakter der chromophoren Gruppen bedingt wird. Beide Gebiete kommen so in innigen Zusammenhang. Das ungesättigte Einzelkohlenstoffatom ist als eine spezielle chromophore Gruppe zu betrachten, welche sich den Lückensystemen $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$ usw. eng anschließt. Zwischen den farbigen Kohlenwasserstoffen der Triphenylmethylreihe und den farbigen Molekülverbindungen ergeben sich ebenfalls einfache Beziehungen, indem beide Verbindungsgruppen durch das Vorhandensein von ungesättigten (dreiwertigen) Kohlenstoffatomen charakterisiert sind.

Auf Grund dieser theoretischen Anschauungen werden wir dann die Bildung farbiger Additionsprodukte zu erwarten haben, wenn einerseits der Addend große Haftintensität zum Sauerstoff besitzt, also relativ viel Affinität für sich beansprucht, andererseits die organische Komponente von vornherein stark ungesättigt ist (chromophore Gruppen besitzt).

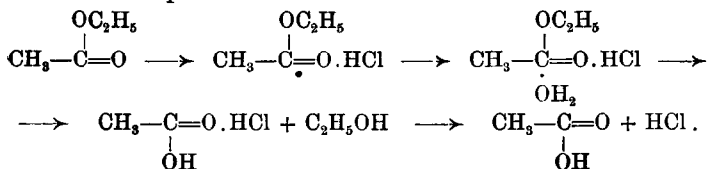
Es ist hiernach verständlich, daß sich die einzelnen Addenden in bezug auf ihre farbgebende Wirkung nicht als gleichwertig erweisen, so ist z. B. die Schwefelsäure den übrigen anorganischen Verbindungen in dieser Hin-

sicht meist überlegen. Ferner erklärt es sich so, daß in der Benzoyl- und der Cinnamoylreihe im allgemeinen noch keine farbigen Molekülverbindungen existieren, daß aber ausgesprochene Halochromieerscheinungen bei den stark ungesättigten Verbindungen der Dibenzalacetoneihe auftreten.¹⁾

Besonders tief werden die Farben der Molekülverbindungen natürlich dann sein, wenn die organische Komponente oder der Addend selbst schon farbig sind. Eine Arbeit von Kurt Meyer²⁾ enthält schöne hierhergehörige Beispiele.

Zum Schlusse sei noch die Frage erörtert, ob bei den Molekularadditionen der Carbonylverbindungen chemische Reaktionen auftreten, die unabhängig von den Halochromieerscheinungen auf das Vorhandensein ungesättigter Kohlenstoffatome hindeuten. Das scheint in der Tat der Fall zu sein. Ich denke hier in erster Linie an die katalytische Wirkung der Metallsalze und Säuren, welche man in vielen Fällen auf die Bildung von Molekülverbindungen mit derartigen, reaktionsfähigen Kohlenstoffatomen zurückführen kann.

Als Beispiel sei die Verseifung des Essigesters durch Salzsäure erörtert. In erster Phase wird sich der Chlorwasserstoff an das Carbonylsauerstoffatom des Esters anlagern; dadurch nimmt aber das C-Atom der CO-Gruppe einen relativ stark ungesättigten Charakter an, durch den es befähigt wird ein Wassermolekül zu binden. Es entsteht so eine H₂O- und HCl-haltige Molekularverbindung, die sich intramolekular in Essigsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff spaltet:



¹⁾ Siehe vor allem Stobbe u. Haertel, diese Ann. **370**, 99 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2568 (1908).

Auf analoger Grundlage können zahlreiche katalytische Reaktionen erklärt werden, so die Esterbildungen aus Säure und Alkohol unter dem Einfluß von Mineralsäuren, die Ketonsynthesen mit Hilfe von Aluminiumchlorid und Zinkchlorid und die Kondensationswirkungen der konz. Schwefelsäure. In allen diesen Fällen ermöglicht bzw. erleichtert der Katalysator dadurch die Reaktion, daß er sich an ein Lückensystem addiert und so aktive, ungesättigte C-Atome erzeugt.

Halochromieerscheinungen und katalytische Reaktionen lassen sich also mit Hilfe der Koordinationslehre auf gemeinschaftliche Ursachen zurückführen.

Experimenteller Teil.¹⁾

a) Aldehydadditionen.

1. *Di-benzaldehyd-zinntetrachlorid* (Schw.),



Man gibt zu einer Lösung von 1 g Zinntetrachlorid in wasserfreiem Benzol oder Chloroform eine Lösung von 1 g Benzaldehyd in dem gleichen Lösungsmittel. Es scheidet sich dann unter starker Wärmeentwicklung ein farbloses, krystallinisches Pulver aus, welches schnell auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Das Additionsprodukt schmilzt bei 187—189°. Im Phosphorpentoxydexsiccator ist es monatelang haltbar, an der Luft zersetzt es sich allmählich, ohne aber zu zerfließen. Es ist gut löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, in der Wärme auch gut löslich in Benzol; ferner löst es sich in siedendem Ligroin; beim Erkalten der Ligroinlösung scheiden sich farblose, durchsichtige Krystalle aus. Wasser zerlegt die Verbindung sofort; es setzen sich Öltropfen von Benzaldehyd ab.

¹⁾ Der Anteil der Mitarbeiter an den experimentellen Daten ist aus einem bei den einzelnen Verbindungen angebrachten Vermerk ersichtlich.

I. Substanz aus Benzollösung:

0,2780 g gaben 0,0868 SnO₂ und 0,3290 AgCl.

II. Substanz aus Chloroformlösung:

0,2057 g gaben 0,0661 SnO₂ und 0,2512 AgCl.

III. Substanz aus ätherischer Lösung:¹⁾

0,0922 g gaben 0,0295 SnO₂ und 0,1140 AgCl.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	25,16	24,61	25,32	25,22
Cl	30,02	29,26	30,19	29,87

2. *Di-benzaldehyd-zinntetrabromid* (Schw.),



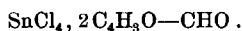
Man gibt zu einer Lösung von 1 g Benzaldehyd in wasserfreiem Benzol eine Lösung von 1 g Zinntetrabromid in dem gleichen Lösungsmittel. Es scheidet sich unter Wärmeentwicklung ein krystallinischer, farbloser Niederschlag aus, der schnell auf Ton abgepreßt und im Exsiccator getrocknet wird.

Das Additionsprodukt färbt sich beim Aufbewahren schwach rosa; es schmilzt bei etwa 127—128° zu einer klaren Flüssigkeit, einige Grade vorher wird es weich. Es ist gut löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther und heißem Ligroin. Wasser zersetzt sofort unter Abscheidung von Benzaldehyd.

0,2194 g gaben 0,0507 SnO₂ und 0,2509 AgBr.

	Ber.	Gef.
Sn	18,28	18,21
Br	49,16	48,67

3. *Di-furfurol-zinntetrachlorid* (Schw.),



Man gibt zu einer Lösung von Zinntetrachlorid in absolutem Benzol reines Furfurol; es wurde ein Versuch mit 1 g Furfurol und 1 g Zinntetrachlorid und ein solcher

¹⁾ Die Darstellung des Körpers in ätherischer Lösung ist nicht sehr zweckmäßig; man muß wegen der Schwerlöslichkeit von SnCl₄, 2(C₂H₅)₂O relativ viel Äther nehmen und daher zur Abscheidung des Additionsproduktes die ätherische Flüssigkeit im Vakuumexsiccator konzentrieren.

mit 1 g Furfurol und 1,3 g Chlorid angesetzt. Unter Wärmeentwicklung entsteht sofort ein hellgelbes, kristallinisches Produkt, welches schnell auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Der Körper ist sehr unbeständig; beim Aufbewahren wird er bald grünstichig gelb, dann grün und schließlich schwarz; ebenso färbt er sich beim Erhitzen schwarz. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (farblos), fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Mit Wasser entsteht sofort eine farblose Lösung; beim Kochen scheidet sich Zinnsäure ab.

I. Körper aus 1 g Furfurol und 1 g SnCl_4 .

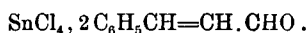
0,1111 g gaben 0,0366 SnO_2 und 0,1400 AgCl .

II. Körper aus 1 g Furfurol und 1,3 g SnCl_4 .

0,1606 g gaben 0,0528 SnO_2 und 0,2022 AgCl .

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	26,27	25,96	25,91
Cl	31,35	31,16	31,12
Sn:Cl = 1:4,02.		Sn:Cl = 1:4,03.	

4. Di-zimtaldehyd-zinntetrachlorid,



Käuflicher Zimtaldehyd gibt mit Zinntetrachlorid ein tiefgelbes Additionsprodukt,¹⁾ dessen Farbe aber von einer Beimengung herrührt. Denn reinigt man den Zimtaldehyd zunächst über das Nitrat und läßt ihn dann erst mit Zinntetrachlorid reagieren, so wird eine fast farblose Verbindung erhalten.

Die Reinigung des Zimtaldehyds über die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}.\text{CHO}$, HNO_3 , ist schon im Jahre 1835 von Dumas und Peligot²⁾ beschrieben worden; sie geschieht zweckmäßig folgendermaßen: Man gibt käuflichen Zimt-

¹⁾ Rosenheim u. Levy, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3667 (1904).

²⁾ Diese Annalen 14, 65 (1835); siehe auch Mulder, ebenda 34, 149 (1840).

aldehyd in kleinen Portionen in konz. Salpetersäure¹⁾ und rührt gut um; es entsteht sofort ein festes, gelb gefärbtes Nitrat, welches auf Ton abgepreßt und über Natronkalk getrocknet wird. Das Nitrat zersetzt man mit Wasser, treibt den in Freiheit gesetzten Zimtaldehyd mit Wasserdampf über, äthert das Destillat aus, trocknet die ätherische Schicht über Chlorcalcium und destilliert den Äther ab. Gibt das zurückbleibende Öl nunmehr mit HNO_3 ein farbloses Nitrat, so kann es direkt zur Darstellung des SnCl_4 -Additionsproduktes verwendet werden; anderenfalls muß der Reinigungsprozeß noch einmal wiederholt werden.

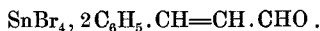
Zur Darstellung des Additionsproduktes versetzt man eine Lösung von 2 Mol. reinem Zimtaldehyd in absolutem Benzol mit einer Lösung von 1 Mol. Zinn-tetrachlorid in dem gleichen Lösungsmittel. Es scheidet sich dann bald ein krystallinischer Niederschlag ab, der auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Der Körper bildet ein fast farbloses, krystallinisches Pulver, welches meist etwas rosastichig ist. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur färbt es sich allmählich grau; es schmilzt bei etwa $225-230^\circ$ zu einer dunklen Flüssigkeit. Es ist gut löslich in Chloroform und absolutem Alkohol, wenig löslich in Benzol und Äther.

0,1783 g gaben 0,0505 SnO_2 und 0,1908 AgCl .

	Ber.	Gef.
Sn	22,67	22,32
Cl	27,05	26,46

5. Di-zimtaldehyd-zinntetrabromid²⁾ (Schw.),



Man gibt zu einer Lösung von 2 g Zinntetrabromid in absolutem Benzol 0,5 g über die HNO_3 -Verbin-

¹⁾ Um plötzliche Zersetzungen zu vermeiden, wiederholt man am besten die Darstellung des Nitrats mehrfach mit kleinen Mengen Aldehyd und Salpetersäure.

²⁾ Siehe auch Rosenheim und Aron, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3667 (1904).

dung¹⁾ gereinigten Zimtaldehyd, schüttelt gut um und bringt den entstandenen Niederschlag sofort auf Ton über Phosphorpentoxyd.

Das so erhaltene Additionsprodukt bildet ein fast farbloses Pulver, welches bei etwa 195° zu einer dunklen Flüssigkeit schmilzt (hat man zu seiner Darstellung käuflichen Zimtaldehyd angewendet, so ist es tiefgelb gefärbt). Es ist gut löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol; mit Wasser findet Zersetzung statt.

I. 0,2902 g gaben 0,0622 SnO₂ und 0,3134 AgBr.

II. 0,1670 g „ 0,0352 SnO₂ „ 0,1739 AgBr.

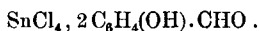
	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	16,98	16,80	16,61
Br	45,52	45,91	44,32

I. Sn:Br = 1:4,06.

II. Sn:Br = 1:3,97.

Die Doppelanalysen beziehen sich auf Substanzproben verschiedener Darstellung; beide Substanzproben waren gelb gefärbt.

6. Di-p-oxybenzaldehyd-zinntetrachlorid (Pr.),



Man löst 0,5 g p-Oxybenzaldehyd in heißem, absolutem Benzol, gibt eine Benzollösung von 1 g Zinntetrachlorid hinzu, schüttelt schnell um und läßt die Flüssigkeit unter Abschluß von Feuchtigkeit langsam erkalten. Es scheiden sich dann in reichlicher Menge kleine farblose, glänzende Blättchen aus, die auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.²⁾

Der Körper schmilzt bei 185° zu einer rotgefärbten Flüssigkeit; an der Luft hält er sich einige Minuten lang unverändert und wird dann matt. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; in Benzol und Ligroin löst er sich kaum. Mit Wasser findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung statt.

¹⁾ Siehe hierüber die Angaben bei der vorhergehenden Verbindung.

²⁾ Man kann die Krystalle auch zunächst mit Benzol waschen.

0,1122 g gaben 0,0337 SnO_2 und 0,1273 AgCl .

0,1137 g „ 0,0341 SnO_2 „ 0,1280 AgCl .

	Ber.	Gef.	
Sn	23,56	23,67	23,63
Cl	28,12	28,05	27,84

Die Doppelanalysen beziehen sich auf Substanzproben verschiedener Darstellung.

7. Di-p-oxybenzaldehyd-zinntetrabromid,



Man gibt zu einer heißen Lösung von 0,4 g p-Oxybenzaldehyd in trockenem Benzol eine Lösung von 2 g Zinntetrabromid in demselben Lösungsmittel. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich schwach gelbstichige, glänzende Nadeln aus, die auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Der Körper schmilzt bei 154° zu einer schwach rosa gefärbten Flüssigkeit; er ist löslich in Äther, Alkohol und Chloroform; in Benzol löst er sich relativ schwer.

I. 0,2562 g gaben 0,0575 SnO_2 .

0,1430 g „ 0,1577 AgBr .

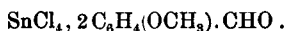
II. 0,1199 g „ 0,0271 SnO_2 und 0,1342 AgBr .

III. 0,1128 g „ 0,0252 SnO_2 „ 0,1266 AgBr .

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	17,42	17,69	17,81	17,61
Br	46,85	46,93	47,63	47,76

I, II und III Proben verschiedener Darstellung.

8. Di-p-methoxybenzaldehyd-zinntetrachlorid,



Man gibt zu einer Lösung von 2 g Zinntetrachlorid in absolutem Benzol 3 g reinen Anisaldehyd. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle werden möglichst schnell auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das Additionsprodukt bildet farblose, glänzende, blättchenartige Krystalle, die sich bald rosa färben; sie

schmelzen gegen 158° zu einer trüben Flüssigkeit. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; ferner löst er sich gut in heißem Benzol; in Ligroin ist er kaum löslich. Mit Wasser findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung unter Abscheidung eines Öles statt.

0,1298 g gaben 0,0374 SnO_2 und 0,1394 AgCl .

0,1824 g „ 0,0510 SnO_2 .

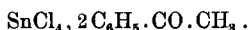
0,1691 g „ 0,1788 AgCl .

	Ber.	Gef.	
Sn	22,33	22,70	22,03
Cl	26,61	26,55	26,14

Die Doppelanalysen beziehen sich auf Substanzproben verschiedener Darstellung.

b) Ketonadditionen.

9. Di-acetophenon-zinntetrachlorid (Schw.),



Vermischt man die Lösungen von 2 g Zinntetrachlorid und 1,5–2 g Acetophenon in wasserfreiem Benzol miteinander, so bildet sich unter schwacher Wärmeentwicklung eine hellgelbe Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit schöne, fast farblose, durchsichtige Krystalle abscheiden. Sie werden auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Körper ist außerordentlich leicht zersetzlich. An der Luft wird er bald weich und zerfließt in wenigen Minuten. Er ist leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Benzol und Ligroin. Er schmilzt bei etwa 131 – 133° zu einer dunklen Flüssigkeit. Mit Wasser erfolgt sofort Zersetzung unter Zinnsäureabscheidung.

I. Substanz aus 2 g SnCl_4 und 2 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

0,4344 g gaben 0,1292 SnO_2 und 0,4962 AgCl .

0,4958 g „ 0,1458 SnO_2 „ 0,5620 AgCl .

II. Substanz aus 2 g SnCl_4 und 1,5 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

0,3334 g gaben 0,0991 SnO_2 .

0,1998 g „ 0,2283 AgCl .

	Ber.	Gef.		
		I	II	
Sn	23,75	23,44	23,17	23,43
Cl	28,34	28,24	28,02	28,25

 10. *Di-benzalaceton-zinntetrachlorid* (Schw.),


Man löst 2 g Benzalaceton¹⁾ in absolutem Benzol oder Chloroform und gibt eine Lösung von 2 g Zinntetrachlorid in dem gleichen Lösungsmittel hinzu. Unter Wärmeentwicklung entsteht eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich nach einigen Minuten kleine, hellgelbe Krystalle abscheiden; sie werden mit Benzol gewaschen und auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Verbindung ist sehr unbeständig. Beim Erhitzen färbt sie sich zunächst orange, dann rot; sie schmilzt bei etwa 120° zu einer undurchsichtigen, tiefroten Flüssigkeit. In Äther, Alkohol und Chloroform ist sie gut löslich; in kaltem Benzol und Ligroin löst sie sich kaum. Wasser zersetzt sofort.

I. Substanz, dargestellt in Benzollösung.

0,2262 g gaben 0,0622 SnO₂ und 0,2340 AgCl.

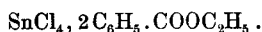
0,2267 g „ 0,0608 SnO₂ „ 0,2303 AgCl.

II. Substanz, dargestellt in Chloroformlösung.

0,1830 g gaben 0,0480 SnO₂ und 0,1838 AgCl.

	Ber.	Gef.		
		I	II	
Sn	21,52	21,67	21,14	20,67
Cl	25,68	25,58	25,12	24,84

 c) **Esteradditionen.**

 11. *Di-benzoessäureester-zinntetrachlorid* (Ha.),


Man läßt zu 2 g Zinntetrachlorid, welche sich in einem mit Tropftrichter und Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen befinden, langsam 2,3 g Benzoessäureester

¹⁾ Das Benzalaceton muß zunächst durch häufiges Umkrystallisieren aus leicht siedendem Ligroin gereinigt werden; unreines Benzalaceton gibt ein tieffarbiges Additionsprodukt.

fließen. Da sich das Additionsprodukt unter starker Wärmeentwicklung bildet, so wird das Reaktionsgefäß gut mit Eis gekühlt. Es entsteht eine feste, weiße Masse, zu der man weitere 0,5 g Ester fügt. Erwärmt man nun das Ganze auf dem Wasserbad, so erhält man eine klare, farblose Lösung, aus der sich beim Abkühlen das Additionsprodukt in krystallisierter Form abscheidet. Es wird schnell auf Ton abgepreßt und über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Der Körper bildet farblose, glänzende Blättchen, welche an der Luft rauchen und schnell zerfließen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 40°. Mit Wasser findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung statt; es scheiden sich Öltropfen von Benzoesäureester ab.

0,2328 g gaben 0,0618 SnO₂ und 0,2324 AgCl.

0,3702 g „ 0,0968 SnO₂ „ 0,3728 AgCl.

	Ber.	Gef.	
Sn	21,21	20,92	20,61
Cl	25,31	24,68	24,90

12. Di-o-toluylsäureester-zinntetrachlorid (Ha.),



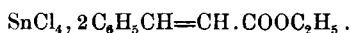
Die Darstellung dieses Körpers entspricht der des vorhergehenden. Man fügt zu 1 g Zinntetrachlorid unter guter Kühlung 1,26 g o-Toluylsäureester und krystallisiert das entstandene weiße Pulver aus einem Überschuß des Esters (0,8 g) um.

Das Additionsprodukt bildet farblose, feine, kurze Nadeln, die schnell auf Ton abgepreßt und über Phosphor-pentoxyd getrocknet werden. An der Luft zerfließt es schnell; es ist gut löslich in Alkohol, Äther und Benzol; in Ligroin löst es sich nur schwer.

0,1788 g gaben 0,0462 SnO₂ und 0,1795 AgCl.

	Ber.	Gef.	
Sn	20,20	20,36	
Cl	24,11	24,82	

13. *Di-zimtsäureester-zinntetrachlorid*¹⁾ (Ha.),



Man läßt durch einen kleinen Tropftrichter zu 2 g Zinntetrachlorid 2,7 g Zimtsäureester fließen und kühlt während der Reaktion gut mit Eis.

Die Flüssigkeit erstarrt dann plötzlich zu einer farblosen krystallinischen Masse, zu der man, um die letzten Reste von Zinntetrachlorid zur Reaktion zu bringen, noch etwas Zimtsäureester fügt. Nach 12 bis 24 Stunden preßt man das Additionsprodukt auf Ton ab und trocknet es über Phosphorpentoxyd.

Es ist nicht ratsam, den Körper aus heißem Zimtsäureester umzukrystallisieren; es tritt dann leicht partielle Zersetzung ein.

Das Additionsprodukt bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches an der Luft zerfließt. Beim Erhitzen wird es allmählich weich; bei etwa 134° ist es zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Es ist gut löslich in Alkohol und warmem Benzol, kaum löslich in Ligroin.

Mit Wasser erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung unter Abscheidung von Öltropfen des Zimtsäureesters.

0,1412 g gaben 0,0350 SnO₂.

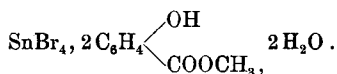
0,2888 g „ 0,2722 AgCl.

0,2188 g „ 0,0522 SnO₂.

0,1754 g „ 0,1640 AgCl.

	Ber.	Gef.	
Sn	19,41	19,53	18,80
Cl	23,16	23,30	23,12

14. *Di-salicylsäuremethylester-zinntetrabromidhydrat* (Pr.),



Man löst in einem kleinen, mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen 1 Mol. Zinntetrabromid in ungefähr

¹⁾ Siehe Rosenheim u. Levy, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3668 (1904).

3 Mol. Salicylsäuremethylester, indem man das Gemenge schwach auf dem Wasserbad erwärmt. Es entsteht eine gelbe Lösung, die man in einem Chlorcalciumexsiccator der freiwilligen Krystallisation überläßt. Nach einigen Tagen scheiden sich farblose Krystalle ab, die auf Ton abgepreßt und über Chlorcalcium getrocknet werden.

Gemäß dem Ergebnis der Analyse liegt hier das Dihydrat $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vor. Es hat demnach die Lösung des Zinntetrabromids in Salicylsäureester allmählich Wasser angezogen. Die wasserfreie Verbindung $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_3$ ist, wenn sie überhaupt existiert, bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 0° flüssig. Gibt man nämlich Zinntetrabromid und Salicylsäuremethylester im molekularen Verhältnis 1:2 zusammen, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Abkühlen mit Eis und Kochsalz nur minimale Mengen eines farblosen, krystallinischen Körpers, wahrscheinlich wiederum eines Hydrats, absetzen.

Das Dihydrat schmilzt bei $67\text{--}68^\circ$; es bildet farblose, durchsichtige Krystalle von dicktafeligem Habitus, die sich beim Aufbewahren allmählich unter Rotfärbung zersetzen. Es ist gut löslich in Äther, Alkohol, Benzoesäureester und Salicylsäureester; mit Wasser erfolgt Zersetzung unter Abscheidung eines Öles.

Es wurden drei verschiedene Substanzproben analysiert.

I.	0,1267 g	gaben	0,0248 SnO_2 .
	0,1046 g	„	0,1019 AgBr.
II.	0,1441 g	„	0,0286 SnO_2 .
	0,1818 g	„	0,1762 AgBr.
III.	0,2796 g	„	0,2574 CO_2 und 0,0726 H_2O .

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	15,28	15,43	15,65	—
Br	41,08	41,46	41,25	—
C	24,93	—	—	25,11
H	2,60	—	—	2,91

d) Säureadditionen.

15. *Di-benzoesäure-zinntetrachlorid* (Schw.),



Man schlämmt 1 g Benzoesäure in 3 ccm absolutem Benzol auf und gibt 2 g Zinntetrachlorid hinzu; beim Umschütteln löst sich dann die Benzoesäure auf. Aus der klaren Flüssigkeit scheiden sich allmählich farblose, durchsichtige Kryställchen ab, die auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Der Körper sintert schon gegen 50° zusammen, schmilzt aber erst bei etwa 90° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit. Er ist gut löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, auch löst er sich in Benzol; in mittleisiedendem Ligroin ist er sehr schwer löslich. Beim Aufbewahren färbt er sich allmählich rosa, an der Luft und mit Wasser tritt völlige Zersetzung ein. Schüttelt man die wäßrige Aufschlammung mit Äther und läßt dann die ätherische Schicht verdunsten, so hinterbleibt Benzoesäure in farblosen Krystallen vom Schmelzpt. $121\text{--}122^\circ$.

0,1283 g gaben 0,0388 SnO₂ und 0,1480 AgCl.

0,1644 g „ 0,0481 SnO₂ „ 0,1862 AgCl.

	Ber.	Gef.	
Sn	23,57	23,83	23,05
Cl	28,12	28,52	27,99

Die Doppelanalysen beziehen sich auf Substanzproben verschiedener Darstellung.

16. *Di-zimtsäure-zinntetrachlorid*¹⁾ (Schw.),



Man schlämmt 1 g Zimtsäure in wenig trockenem Benzol auf, gibt 2 g Zinntetrachlorid hinzu (molekulares Verhältnis etwa 1:1) und schüttelt gut um. Hierbei geht die Zimtsäure in Lösung; aus der klaren Flüssigkeit scheiden sich dann bald in reichlicher Menge Drusen kleiner, farbloser Krystalle ab, die schnell auf

¹⁾ Siehe auch Rosenheim u. Levy, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3668 (1904).

Ton abgepreßt, mit etwas Benzol gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.¹⁾

Der Körper beginnt bei 85° zu schmelzen, gibt aber erst bei etwa 112° eine völlig klare, durchsichtige Flüssigkeit. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin. An der Luft erfolgt allmählich Zersetzung.

0,1192 g gaben 0,0323 SnO_2 und 0,1207 AgCl .

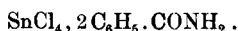
0,3286 g „ 0,0876 SnO_2 „ 0,3290 AgCl .

	Ber.	Gef.	
Sn	21,36	21,35	21,00
Cl	25,49	25,04	25,76

Die Doppelanalysen beziehen sich auf Substanzproben verschiedener Darstellung.

e) Amidadditionen.

17. Di-benzamid-zinntetrachlorid (Schw.),



Man löst 1 g Benzamid in heißem Benzol, gibt 3 g Zinntetrachlorid hinzu, schüttelt gut um und läßt die Flüssigkeit unter Abschluß von Feuchtigkeit erkalten. Es krystallisiert dann bald das Additionsprodukt aus; es wird mit Benzol gewaschen und auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute ist sehr gut.

Der Körper bildet glänzende, farblose Blättchen oder flache Nadeln, die bei etwa 227° schmelzen; an der Luft halten sie sich stundenlang unverändert. Sie sind gut löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther; mit Wasser findet Zersetzung statt.

0,2490 g gaben 0,0746 SnO_2 und 0,2830 AgCl .

0,3359 g „ 0,0998 SnO_2 „ 0,3728 AgCl .

	Ber.	Gef.	
Sn	23,66	23,61	23,41
Cl	28,22	28,09	27,44

¹⁾ Wird bei der Darstellung des Additionsproduktes relativ viel Benzol genommen, so bilden sich keine Krystalle; die Flüssigkeit muß dann im Vakuumexsiccator konzentriert werden.

Die Doppelanalysen beziehen sich auf Substanzen verschiedener Darstellung.

18. *Di-zimtamid-zinntetrachlorid* (Schw.),



Man löst 0,6 g Zimtamid in absolutem, siedendem Chloroform, gibt 1 g *Zinntetrachlorid* hinzu (molekulares Verhältnis etwa 1:1) und schüttelt gut um. Es setzt sich ein Öl ab, welches allmählich zu einer farblosen krystallinischen Masse erstarrt. Sie wird schnell auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

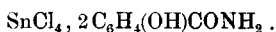
Der Körper bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches bei 238—239° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmilzt; an der Luft ist er relativ beständig, jedenfalls zerfließt er nicht und raucht auch nicht. Heißer Alkohol löst die Substanz auf; in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol ist sie fast unlöslich. Durch Wasser tritt Zersetzung ein; wäßriges Kali gibt beim Kochen NH_3 -Entwicklung.

0,1172 g gaben 0,0325 SnO_2 und 0,1216 AgCl .

0,3688 g „ 0,1020 SnO_2 „ 0,3840 AgCl .

	Ber.	Gef.
Sn	21,45	21,87 21,80
Cl	25,59	25,67 25,74

19. *Di-salicylamid-zinntetrachlorid*,¹⁾



Man löst 0,8 g Salicylamid in heißem, absolutem Chloroform und gibt 1 g *Zinntetrachlorid* hinzu. Schüttelt man nun gut um und läßt die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein schweres, farbloses Öl ab, welches allmählich zu einer farblosen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Sie wird auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Körper schmilzt bei etwa 205° unter Entwicklung von Bläschen, sintert aber schon vorher zu-

¹⁾ Siehe auch Rosenheim u. Schnabel, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2780 (1905).

sammen. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther und heißem Chloroform; in Benzol und Ligroin löst er sich nur sehr schwer. Durch Wasser wird er zersetzt.

0,1388 g gaben 0,0400 SnO_2 und 0,1499 AgCl .

	Ber.	Gef.
Sn	22,24	22,71
Cl	26,54	26,70

Meinem Assistenten Herrn B. Friedmann danke ich auch an dieser Stelle für die geschickte Ausführung einer Reihe von Analysen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorim,
im September 1910.

Beitrag zur Theorie der Doppelsalze;

von P. Pfeiffer.

(Experimentell bearbeitet von B. Friedmann u. H. Reikate).

(Eingelaufen am 1. September 1910.)

Bekanntlich haben die Halogenide der Metalle und metallähnlichen Komplexe die Eigenschaft, sich untereinander zu gut charakterisierten Verbindungen, den Halogendoppelsalzen zu vereinigen. Über die Konstitution dieser Körper liegen eine Reihe von Theorien vor, von denen speziell zwei allgemeinere Anerkennung erlangt haben.

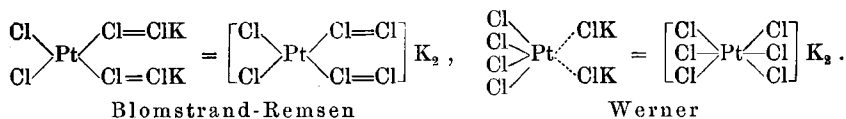
Nach der älteren Theorie, die zuerst von Blomstrand¹⁾ aufgestellt, dann von Remsen²⁾ weiter entwickelt worden ist, wird angenommen, daß sich die ein-

¹⁾ Chemie d. Jetztzeit, S. 313 ff. [1869].

²⁾ Amer. chem. Journ. 11, 291 (1889); 14, 81 (1892).

zelnen Halogenide vermittelt der Halogenatome aneinander ketten, indem letztere hierbei als dreiwertige Elemente wirken. Nach der neueren, koordinations-theorischen Auffassung von Werner¹⁾ kommt die Vereinigung der Halogenide untereinander dadurch zustande, daß sich die Halogenatome des einen Halogenids koordinativ mit dem Metallatom des zweiten Halogenids vereinigen, wobei dann das negativere Metallatom als Anlagerungszentrum dient.

Für Kaliumplatinchlorid ergeben sich so die folgenden Formulierungen, welche den Unterschied der beiden Theorien klar erkennen lassen:



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Theorien hat sich bisher nur für solche Doppelsalze treffen lassen, welche man gewöhnlich als „Komplexsalze“ bezeichnet, die also dadurch charakterisiert sind, daß sie in wäßriger Lösung nicht wieder in ihre Komponenten, sondern im wesentlichen in ein komplexes halogenhaltiges negatives Ion und positive Metallionen dissoziieren. Es ist nämlich gelungen, diese Verbindungen durch Darstellung von Übergangsreihen in direkte experimentelle Beziehung zu gut erforschten Metallammoniaksalzen zu bringen und so ihre Konstitution sicher zu stellen.

Von Werner sind in dieser Richtung die Hexachloroplateate: $[\text{PtCl}_6]\text{Me}_2$,²⁾ die Hexanitrokobaltiate $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Me}_3$,³⁾ und die Trioxalochromiate $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3$,⁴⁾ untersucht worden, von mir selbst die Hexarhodanato-

¹⁾ Siehe vor allem: Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Aufl. II. S. 87 ff.

²⁾ Neuere Anschauungen, S. 36.

³⁾ Werner u. Humphrey, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1720 (1901).

⁴⁾ Schwarz, Dissertation, Zürich 1903.

chromiate $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]\text{Me}_3$.¹⁾ In all diesen Fällen hat sich ergeben, daß, ganz im Sinne der Koordinationslehre, die negativen Reste (NO_2 , Cl , SCN , C_2O_4) des komplexen Radikals sämtlich in direkter Bindung mit dem Schwermetallatom stehen.

Bei den eigentlichen Doppelsalzen fehlte aber bisher noch die notwendige, experimentelle Grundlage, um zwischen der Blomstrand-Remsenschen und der Wernerschen Theorie entscheiden zu können. Die vorliegende Arbeit sucht diese Lücke auszufüllen und die Doppelsalzformeln auf sichere experimentelle Basis zu stellen.

Wie eine einfache Überlegung zeigt,²⁾ kann man aus den beiden Doppelsalztheorien eindeutige, der direkten experimentellen Prüfung zugängliche Folgerungen über die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Doppelsalze von der Natur der Komponenten ziehen; sie lassen sich folgendermaßen präzisieren: Gelingt es an eine Reihe von Schwermetallhalogeniden, die alle dem gleichen Typus MeA_n entsprechen, aber eine wechselnde Zahl von Halogenatomen besitzen, Alkalihalogenide oder analoge Verbindungen zu addieren, so muß die Zahl der aufgenommenen Moleküle nach der Blomstrand-Remsenschen Theorie eine Funktion der im Schwermetallhalogenid vorhandenen Halogenatome, nach der Wernerschen Anschauung hingegen unabhängig hiervon, also konstant sein.

Es bietet sich also durch ein vergleichendes Studium der Zusammensetzung bestimmter, nah verwandter Doppelsalze die Möglichkeit, eine Entscheidung zwischen den beiden Theorien zu treffen.

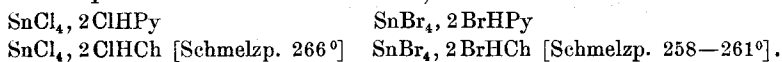
Ein sehr geeignetes experimentelles Material für eine derartige Untersuchung schien mir in den Ver-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2115 (1906).

²⁾ Vgl. hiermit die Konstitutionsbestimmung der Additionsprodukte von Pyridin an Zinnhalogenide in der Arbeit von Werner und Pfeiffer, Zeitschr. anorg. Chem. **17**, 82 (1898).

bindungen des vierwertigen Zinn vorzuliegen, indem wir hier nicht nur die Tetrahalogenide SnCl_4 , SnBr_4 und SnJ_4 , sondern auch die ganze Reihe alkylierter und phenylierter Zinnverbindungen RSnX_3 , R_2SnX_2 , R_3SnX und R_4Sn kennen. Orientierende Versuche zeigten bald, daß gewisse Alkylzinnhalogenide leicht in gut krystallisierte Doppelsalze übergeführt werden können; die Untersuchung wurde daher auf eine möglichst große Zahl von Zinnverbindungen ausgedehnt. Über die hierbei erhaltenen Resultate soll im folgenden berichtet werden.

Die Doppelsalze des Zinntetrachlorids und Zinntetrabromids sind schon längst bekannt; sie lassen sich fast ausnahmslos auf die Formeln $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClMe}$ und $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{BrMe}$ zurückführen. Neu dargestellt, bzw. von neuem untersucht¹⁾ wurden zum Vergleich mit den analogen Alkyl- und Arylzinnverbindungen nur die Pyridinium- und Chinoliniumsalze beider Reihen. Sie entstehen durch Einwirkung von Pyridin bzw. Chinolin auf die stark halogenwasserstoffsäuren wäßrigen Lösungen von Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid. Aus heißer wäßriger Salzsäure, bzw. Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert, entsprechen sie den Formeln:²⁾



Die beiden Chlorosalze bilden farblose, glänzende Blättchen oder mehr nadelförmige Gebilde, die beiden Bromosalze intensiv gelb gefärbte Blättchen. Die Pyridiniumsalze zeigen keinen Schmelzpunkt; die Chinoliniumsalze schmelzen unter Zersetzung bei 266° (Cl-Salz) bzw. $258-261^\circ$ (Br-Salz.) Durch reines Wasser werden alle vier Salze unter Zinnsäureabscheidung hydrolysiert; in angesäuertem Wasser lösen sie sich klar auf.

¹⁾ Bei Beginn der Untersuchung war von diesen Salzen nur die Verbindung: $[\text{SnCl}_6](\text{HCh})_2$ bekannt. Borsbach, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 437 (1890); vor kurzem ist dann noch von Weinland u. Bames, Zeitschr. anorg. Chem. 62, 260 (1909), das Doppelsalz $[\text{SnCl}_6](\text{HPy})_2$ beschrieben worden.

²⁾ Py = Abkürzung für Pyridin; Ch = Abkürzung für Chinolin.

Über die entsprechenden Jodosalze $\text{SnJ}_4, 2\text{JHPy}$ und $\text{SnJ}_4, 2\text{JHCh}$ liegt eine Arbeit von Rosenheim und Aron¹⁾ vor. Die Angaben dieser Forscher über das Chinoliniumsalz können wir bestätigen: bei der Beschreibung des Pyridiniumsalzes scheint aber ein Irrtum unterlaufen zu sein. Die Verbindung bildet nach ihnen blauschwarze Prismen; wir haben nun mehrfach bei der Einwirkung von Zinntetrajodid auf Pyridiniumjodid derartige Krystalle erhalten; dieselben waren aber völlig zinnfrei und erwiesen sich als Pyridiniumperjodid PyHJ_3 . Das wirkliche Doppelsalz besteht aus glänzenden dunkelbraunen Blättchen, deren Zusammensetzung auf die von Rosenheim und Aron angegebene Formel stimmt.

Bemerkenswert ist die starke Farbenvertiefung von den Hexachloro-, über die Hexabromo- zu den Hexajodosalzen.

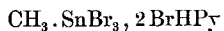
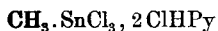
Von den Alkylzinnverbindungen wurden zunächst die Monomethylzinnsalze auf ihre Doppelsalzbildung hin untersucht. Wie sich bald zeigte, sind hier wie bei den übrigen Alkyl- und Arylzinnverbindungen am leichtesten die Pyridinium- und Chinoliniumsalze darstellbar; da wir nun weiterhin fanden, daß sich gerade diese Salze durch große Krystallisationsfähigkeit auszeichnen und sich auch meist unzersetzt umkrystallisieren lassen, so wurde die Untersuchung auf die Gewinnung und Charakterisierung dieser Körperklasse beschränkt.

Die Doppelsalze des Methylzinnchlorids erhält man durch Einwirkung einer Lösung von Pyridin bzw. Chinolin in überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf eine Lösung der Methylstannonsäure $\text{CH}_3.\text{SnOOH}$ in demselben Medium. Die entsprechenden Verbindungen des Methylzinnbromids entstehen auf Zusatz einer alkoholischen Lösung dieses Körpers zu den stark bromwasserstoffhaltigen wäßrigen Lösungen der Basen.

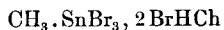
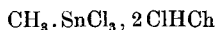
Den vier Methylzinndoppelsalzen, welche sich aus

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 171 (1904).

heißem, absolutem Alkohol umkrystallisieren lassen, kommen die folgenden Formeln zu:



[Schmelzp. 165—172°]



[Schmelzp. etwa 200°]

[Schmelzp. 145°].

Es werden also auch hier, wie in der Zinntetrahalogenidreihe, auf 1 Mol. Zinnhalogenid 2 Mol. halogenwasserstoffsäures Amin addiert.

Die beiden Pyridiniumsalze krystallisieren in glänzenden Blättchen, die Chinolinumsalze in kleinen Nadeln; die Chlorosalze sind vollständig farblos, die Bromsalze besitzen einen ganz schwach gelblichen Stich. Die Schmelzpunkte der Salze sind außerordentlich unscharf. Das Pyridiniumsalz der Chlororeihe sintert gegen 200° zusammen und zersetzt sich bei höherer Temperatur; die übrigen drei Salze schmelzen bei den oben angegebenen Graden zu klaren Flüssigkeiten, sintern aber schon viel früher zusammen.

In Wasser sind die Salze spielend löslich, in absolutem Äther lösen sie sich nicht; Schwefelwasserstoff fällt aus den wäßrigen Lösungen weißes Monomethylzinn-sulfid aus. Kocht man die Salze mit alkoholischen oder wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren, so werden die Methylgruppen durch Halogenatome ersetzt und es entstehen die Doppelsalze der Zinntetrahalogenidreihe.

Den Doppelsalzen der Monomethylzinnreihe¹⁾ schließen sich die der Dimethylzinnreihe an. Während sich aber die ersteren in halogenwasserstoffhaltiger *wäßriger* Lösung darstellen lassen, muß man zur Gewinnung der letzteren die Komponenten in *methyalkoholischer* Lösung der Halogenwasserstoffsäuren zur Reaktion bringen.

Man gibt zu einer Lösung von Dimethylzinnchlorid

¹⁾ Doppelsalze des Monomethylzinnjodids darzustellen ist nicht gelungen.

bzw. Dimethylzinnbromid in halogenwasserstoffhaltigem Methylalkohol die Lösung eines Überschusses an halogenwasserstoffsäurem Pyridin bzw. Chinolin in demselben Medium. Im Vakuumexsiccator scheiden sich dann allmählich die Doppelsalze in Form farbloser Krystalle aus; man krystallisiert sie, wenn nötig, aus halogenwasserstoffhaltigem Methylalkohol um und wäscht sie mit absolutem Äther.

Die Dimethylzinndoppelsalze bilden farblose Nadelchen oder Blättchen, die in Wasser spielend leicht löslich sind, sich aber in absolutem Äther nicht lösen; Schwefelwasserstoff fällt aus den wäßrigen Lösungen weißes Dimethylzinnsulfid aus. Die Schmelzpunkte der Salze liegen tiefer als die der entsprechenden Monomethylzinnverbindungen, wie ja auch letztere niedriger als die methylfreien Doppelsalze schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2, 2 \text{ ClHPy}$ [Schmelzp. 143—144°]	$(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2, 2 \text{ BrHPy}$ [Schmelzp. 108—112°]
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2, 2 \text{ ClHCh}$ [Schmelzp. 167°]	$(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2, 2 \text{ BrHCh}$ [Schmelzp. 134°].

Die Dimethylzinnhalogenide addieren also, obgleich sie nur noch 2 Halogenatome besitzen, wie die Monomethylzinnhalogenide und die Zinntetrahalogenide 2 Mol. halogenwasserstoffsäures Amin. Dasselbe gilt für die Diäthyl- und Dipropylzinnhalogenide, deren Doppelsalzen daher die nachstehenden Formeln zukommen:

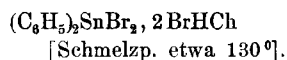
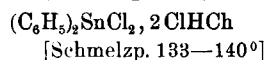
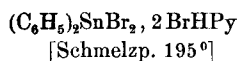
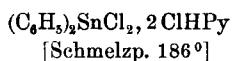
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2, 2 \text{ ClHPy}$ [Schmelzp. 118—122°]	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2, 2 \text{ BrHPy}$ [Schmelzp. 90—99°]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2, 2 \text{ ClHCh}$ [Schmelzp. 134—135°]	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2, 2 \text{ BrHCh}$ [Schmelzp. 120—124°]
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnCl}_2, 2 \text{ ClHPy}$ [Schmelzp. etwa 114°]	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnBr}_2, 2 \text{ BrHPy}$ [Schmelzp. 100—114°].

In Darstellung und Eigenschaften entsprechen diese Verbindungen ganz den Halogenosalzen der Dimethylreihe, so daß hier nicht weiter auf sie eingegangen zu werden braucht.

Es war nun von besonderem Interesse Doppelsalze

der Zinnmonohalogenide kennen zu lernen, indem sich gerade bei ihnen theoretisch wichtige Beziehungen ergeben mußten. Die ersten Versuche zeigten aber bald, daß die den Dialkylzinnhalogeniden sich anschließenden Trialkylzinnhalogenide keine Tendenz mehr zur Doppelsalzbildung haben. Es wurde daher zur systematischen Untersuchung der Doppelsalzbildung bei den *phenylierten Zinnhalogeniden* geschritten, in der Meinung, wenigstens hier Doppelsalze der Monohalogenidreihe isolieren zu können; maßgebend hierfür war die Erwägung, daß sich die Phenylzinnhalogenide, bedingt durch den negativen Charakter des Phenyls, in ihrem chemischen Charakter besonders nahe den Zinntetrahalogeniden anschließen sollten.

Relativ leicht zugänglich sind die Doppelsalze der Diphenylzinnreihe. Sie entstehen durch Einwirkung von überschüssigem halogenwasserstoffsauerm Pyridin bzw. Chinolin auf die Lösungen der Diphenylzinnverbindungen in halogenwasserstoffhaltigem Alkohol.¹⁾ In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie ganz den Dialkylzinn-doppelsalzen, so daß ihnen folgende Formeln zukommen:

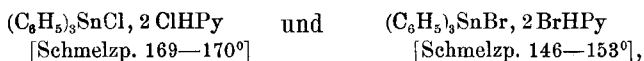


Besonders auffallend sind die hohen Schmelzpunkte der Salze, zumal die Grundkörper $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2$ schon bei 42° bzw. 38° schmelzen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Doppelsalzen der Zinntetrahalogenid- und der Methylzinntrihalogenidreihe, während in der Dialkylzinnreihe die Schmelzpunktsunterschiede zwischen den Halogeniden und den Doppelsalzen nicht so groß sind.

Von Wichtigkeit ist nun die Tatsache, daß sich auch die *Triphenylzinnhalogenide*, entsprechend unserer

¹⁾ Das Chlorosalz $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2, 2 \text{ClHPy}$ läßt sich ohne Zersetzung aus absolutem Alkohol umkrystallisieren; ob die übrigen Salze sich analog verhalten, wurde nicht geprüft.

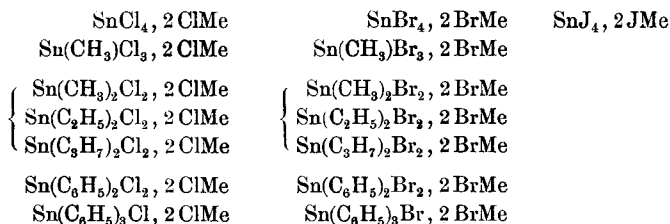
Erwartung, in Doppelsalze verwandeln lassen. Löst man die Halogenide in HCl- bzw. HBr-haltigem absolutem Methylalkohol, gibt die methylalkoholischen Lösungen von überschüssigem salzsaurem bzw. bromwasserstoffsauerm Pyridin¹⁾ hinzu und läßt die Flüssigkeiten im Vakuumexsiccator eindunsten, so scheiden sich allmählich farblose, durchsichtige Krystalle aus, in denen die gesuchten Doppelsalze vorliegen. Nach den Ergebnissen der Analyse besitzen sie die Formeln:



so daß also auch die Triphenylzinnhalogenide, obgleich sie nur noch ein Halogenatom enthalten, 2 Mol. halogenwasserstoffsaueres Amin addieren.

An das halogenfreie *Tetraphenylzinn* Pyridinium- oder Chinoliniumsalze anzulagern, ist nicht gelungen; die Versuche scheiterten schon an der geringen Löslichkeit dieses Körpers in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln.

Stellen wir nunmehr die einzelnen Zinndoppelsalze tabellarisch zusammen, so erhalten wir folgendes Gesamtbild: (ClHPy und ClHCh sind der Einfachheit halber durch ClMe, BrHPy und BrHCh durch BrMe ersetzt worden).



In der Zinntetrahalogenidreihe lassen sich also sowohl vom Chlorid, wie auch vom Bromid und Jodid Doppelsalze darstellen; in der Alkylzinnreihe ist die

¹⁾ Auf die Darstellung der entsprechenden Chinoliniumsalze wurde wegen der schweren Zugänglichkeit der Triphenylzinnhalogenide verzichtet.

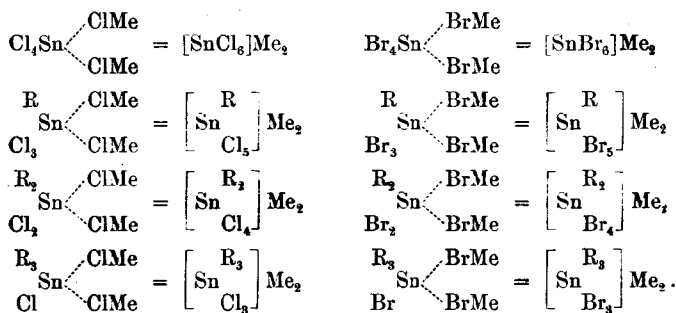
Doppelsalzbildung, soweit die bisherigen Versuche erkennen lassen, auf die Chloride und Bromide, ferner auf die Monoalkyl- und Dialkylverbindungen beschränkt. Hingegen können in der Phenylreihe außer den Diphenyl- auch noch die Triphenylzinnhalogenide in Doppelsalze verwandelt werden; das Tetraphenylzinn scheint ganz indifferent zu sein.

Die Additionsfähigkeit der Zinnverbindungen ist also sehr stark von der Natur der mit dem Zinnatom verbundenen Radikale bzw. Atome abhängig. Ob Doppelsalzbildung eintritt oder nicht, wird wohl im wesentlichen eine Frage des Energieinhalts der betreffenden Körper sein.

Als wichtigstes Ergebnis der Untersuchung betrachte ich die Feststellung der Tatsache, daß, sobald überhaupt Addition stattfindet, die verschiedenartigsten Zinnhalogenide die gleiche Zahl von halogenwasserstoffsäuren Aminen addieren. Ob im Zinnhalogenid 4, 3, 2 oder 1 Halogenatom vorhanden sind, immer werden bei der Doppelsalzbildung, unabhängig von der Zahl vorhandener Halogenatome, 2 Mol. MeX aufgenommen.

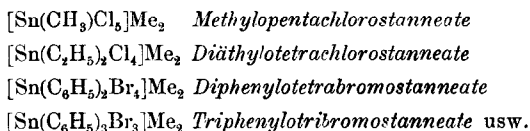
Vergleichen wir nun dieses Resultat mit den Folgerungen, die wir weiter oben aus den einander gegenüberstehenden Theorien von Blomstrand-Remsen (Abhängigkeit der Zusammensetzung der Doppelsalze von der Zahl vorhandener Halogenatome) und Werner (Konstanz der Zahl addierter Moleküle bei wechselnder Anzahl der Halogenatome) gezogen haben, so kommen wir zu dem Schlusse, daß nur die koordinations-theoretischen Anschauungen den Tatsachen gerecht werden.

In der Tat wird unser experimenteller Befund dann ohne weiteres verständlich, wenn wir annehmen, daß bei der Doppelsalzbildung der Zinnhalogenide das Zinnatom als Zentrum wirkt, an welches sich die Moleküle des halogenwasserstoffsäuren Pyridin bzw. Chinolin koordinativ mit Hilfe der Halogenatome anlagern. Wir erhalten so die folgenden Konstitutionsformeln, welche die nahe Verwandtschaft der einzelnen Salze sehr gut veranschaulichen:



Die alkyl- und phenylhaltigen Doppelsalze können demnach als Hexachloro- bzw. Hexabromosalze aufgefaßt werden, in denen ein Teil der Halogenatome durch Alkyl- bzw. Phenylreste ersetzt ist.

Über die Nomenklatur der neuen Salze orientieren die folgenden Beispiele:



Bei der weitgehenden Analogie, welche fast alle Doppelsalze in bezug auf Bildung, Zusammensetzung und Eigenschaften zeigen, kommt dem Ergebnis dieser Arbeit wohl prinzipielle Bedeutung zu. Wir werden also die Doppelsalzbildung mit Werner ganz allgemein auf die Absättigung von Nebenvalenzen zwischen Metallatomen und Halogenatomen zurückführen.

Experimenteller Teil.¹⁾

1. Hexachlorostanneate.

Pyridiniumsalz, $[\text{SnCl}_6](\text{HPy})_2$.²⁾

Man gibt zu einer Lösung von 2 g Zinntetrachlorid in konz. Salzsäure eine Lösung von 4 g Pyridin in einem

¹⁾ Die Hexaeido- und Methylopentaeidostanneate (mit Ausnahme der Jodosalze) sind von Herrn Rekate, die übrigen Salze sämtlich von Herrn Friedmann untersucht worden.

²⁾ Siehe auch Weinland und Bames, Zeitschr. anorg. Chem. **62**, 260 (1909).

Überschuß dieser Säure. Es fällt sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, den man aus heißer konz. Salzsäure umkrystallisiert. Man trocknet die Krystalle neben Natronkalk. — Schöne, farblose, glänzende Täfelchen oder mehr nadelförmige Gebilde, die sich an der Luft längere Zeit unverändert halten. In Wasser ist das Doppelsalz auf Zusatz von etwas HCl klar löslich, in konz. HNO_3 löst es sich leicht auf. Es ist unlöslich in Benzol, Ligroin und absolutem Äther; in der Wärme löst es sich gut in Alkohol, etwas auch in Eisessig. Es ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

0,1802 g gaben 0,0546 SnO_2 und 0,3147 AgCl.

0,1012 g „ 0,0308 SnO_2 „ 0,1762 AgCl.

	Ber.	Gef.	
Sn	24,18	23,88	23,98
Cl	43,29	43,18	43,05

Chinoliniumsalz, $[\text{SnCl}_6](\text{HCh})_2$.¹⁾

Die Darstellung erfolgt analog der des Pyridiniumsalzes aus 2 g Zinntetrachlorid und 3 g Chinolin. Krystallisiert man das Rohprodukt aus heißer konz. Salzsäure um, so erhält man glänzende, farblose Blättchen oder flache Nadeln, die an der Luft längere Zeit beständig sind.

Das Salz ist in mit HCl angesäuertem Wasser klar löslich; ferner löst es sich gut in kalter, konz. Salpetersäure und in heißem Alkohol. Es ist unlöslich in Benzol, Ligroin und absolutem Äther, etwas löslich in siedendem Eisessig. Es schmilzt bei 266° zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit.

0,1190 g gaben 0,0300 SnO_2 und 0,1730 AgCl.

0,1754 g „ 0,0448 SnO_2 „ 0,2540 AgCl.

	Ber.	Gef.	
Sn	20,10	19,87	20,13
Cl	35,98	35,95	35,81

¹⁾ Siehe auch Borsbach, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 437 (1890).

2. Hexabromostanneate.

Pyridiniumsalz, $[\text{SnBr}_6](\text{HPy})_2$.

Man gibt zu einer Lösung von 4 g Pyridin in überschüssiger konz. Bromwasserstoffsäure eine Lösung von 2 g Zinntetrabromid in derselben Säure. Es fällt sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, den man aus heißer konz. Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert. Man trocknet das Salz neben Natronkalk. — Das Doppelsalz bildet schöne, luftbeständige, glänzende, gelbe Blättchen, die selbst bei 300° noch nicht schmelzen. Es ist gut löslich in kalter, konz. Salpetersäure; ferner löst es sich in mit HBr angesäuertem Wasser und in siedendem Alkohol. In Benzol, Ligroin und Äther ist es unlöslich, etwas löslich in heißem Eisessig.

0,1577 g gaben 0,0307 SnO_2 und 0,2346 AgBr.

0,1233 g „ 0,0243 SnO_2 „ 0,1831 AgBr.

	Ber.	Gef.	
Sn	15,67	15,34	15,53
Br	63,24	63,31	63,19

Chinoliniumsalz, $[\text{SnBr}_6](\text{HCh})_2$.

Entsteht analog dem Pyridiniumsalz aus 3 g Chinolin und 2 g Zinntetrabromid. Das Rohprodukt wird aus konz. Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert. — Kleine, gelbgefärbte, glänzende Blättchen, die an der Luft längere Zeit beständig sind, sie schmelzen bei 258—261° zu einer klaren, braungefärbten Flüssigkeit. Die Löslichkeitsverhältnisse des Chinoliniumsalzes entsprechen denen des Pyridiniumsalzes.

0,1250 g gaben 0,0219 SnO_2 und 0,1635 AgBr.

0,1043 g „ 0,0181 SnO_2 „ 0,1366 AgBr.

	Ber.	Gef.	
Sn	13,85	13,81	13,68
Br	55,87	55,66	55,74

3. Hexajodostanneate.¹⁾Pyridiniumsalz, $[\text{SnJ}_6](\text{HPy})_2$.

Entsteht durch Anlagerung von jodwasserstoffsauerm Pyridin an Zinntetrajodid. Zur Darstellung des jodwasserstoffsaueren Pyridins leitet man in Methylalkohol unter guter Kühlung trocknen Jodwasserstoff ein und versetzt dann die Lösung mit Pyridin. Es scheiden sich farblose Krystalle aus, die allmählich bläulich werden; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel PyHJ .

0,1806 g gaben 0,2074 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	61,35	62,07

Löst man 1 g Zinntetrajodid in möglichst wenig äthylalkoholischer Jodwasserstoffsäure und gibt 1,33 g jodwasserstoffsaueres Pyridin hinzu (molekulares Verhältnis 1:4), so krystallisieren im Vakuumexsiccator bald glänzende, dunkelbraune Blättchen aus, welche schnell auf Ton getrocknet werden. In ihnen liegt das gesuchte Doppelsalz $[\text{SnJ}_6](\text{HPy})_2$ vor. Läßt man die Krystalle zu lange in Berührung mit der Mutterlauge, oder verwendet man zur Darstellung des Salzes eine verdünnte Lösung von SnJ_4 , so scheiden sich neben den braunen Blättchen glänzende, blauschwarze, prismatische Nadeln aus. Diese Nadeln sind zinnfrei, sie entsprechen etwa der Formel HPyJ_3 ; ²⁾ beim Erwärmen mit Wasser geben sie in reichlicher Menge violette Joddämpfe.

Das Doppelsalz wird durch Wasser unter Zinnsäureabscheidung zersetzt; freies Jod tritt nicht auf. Es ist in Benzol und Äther bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich; in heißem Eisessig löst es sich mit gelber Farbe. Mit Alkohol tritt Zersetzung unter Bildung von Zinnsäure ein.

¹⁾ Rosenheim und Aron, Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 171 (1904).

²⁾ Die Jodbestimmung eines Perjodids, welches aus methylalkoholischer Lösung auskrystallisiert war, ergab folgendes Resultat: 0,2035 g gaben 0,3010 AgJ; gefunden 79,97 Proz. J; berechnet 82,64 Proz. J; Zinn war nicht vorhanden.

0,1553 g gaben 0,0221 SnO_2 .

0,0989 g „ 0,0146 SnO_2 und 0,1348 AgJ.

	Ber.	Gef.	
Sn	11,44	11,22	11,63
J	73,19	73,63	

Chinoliniumsalz, $[\text{SnJ}_6](\text{HCh})_2$.

Das Chinoliniumsalz wird ganz analog dem Pyridiniumsalz dargestellt. Es bildet, entsprechend den Angaben von Rosenheim und Aron, schwarze Nadeln, die sich im trocknen Zustand allmählich zersetzen.

0,1837 g gaben 0,0246 g SnO_2 und 0,2236 AgJ.

	Ber.	Gef.
Sn	10,44	10,55
J	66,84	65,79

4. Methylopentachlorostanneate.

Pyridiniumsalz, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_5](\text{HPy})_2$.

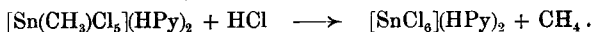
Man löst 1 g Methylstannonsäure¹⁾ ohne zu erwärmen in überschüssiger, konz. Salzsäure und gibt eine Lösung von 1 g Pyridin in konz. Salzsäure hinzu; beide Lösungen werden vorher gut gekühlt. Es scheidet sich dann in reichlicher Menge ein farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, der gut abgesaugt und über Natronkalk getrocknet wird. Beim Umkrystallisieren aus wenig heißem, absolutem Alkohol erhält man das Doppelsalz in reiner Form.

Das Doppelsalz bildet schöne, glänzende, farblose Blättchen, die an der Luft längere Zeit beständig sind. Sie sind spielend leicht löslich in Wasser, gut löslich in konz. Salpetersäure, Alkohol und heißem Eisessig; in Benzol, Ligroin und Äther lösen sie sich nicht. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer; sie verändert sich beim Kochen äußerlich nicht. Wird eine frisch bereitete Lösung des Doppelsalzes in eiskaltem, salpetersäure-

¹⁾ Über die Darstellung der Methylstannonsäure siehe Pfeiffer und Lehnardt, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1060 (1903); Pope und Peachey, Chem. News **87**, 253 (1903).

haltigem Wasser mit einer eiskalten Lösung von AgNO_3 versetzt, so scheidet sich sofort quantitativ Chlorsilber aus. Leitet man in die wäßrige Lösung des Salzes Schwefelwasserstoff ein, so fällt Monomethylzinn sulfid $(\text{CH}_3\text{Sn})_2\text{S}_3$ als rein weißer Niederschlag aus; hierdurch unterscheidet sich das methylhaltige Doppelsalz scharf von dem analog zusammengesetzten Hexachlorostannat $[\text{SnCl}_6](\text{HPy})_2$, welches mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid gibt.

Durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure wird das Doppelsalz zersetzt. Man erhält farblose Blättchen, die mit Schwefelwasserstoff keinen weißen, sondern einen gelben Niederschlag geben; es muß also, zum mindesten partiell, eine Umwandlung im folgenden Sinne stattfinden:



Erhitzt man das Doppelsalz auf etwa 200° , so wird es weich und sintert zusammen; bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Analyse des ausgefällten Salzes:

0,0786 g	gaben	0,0254 SnO_2 .
0,0821 g	„	0,0257 SnO_2 .
0,0934 g	„	0,1454 AgCl .
0,1424 g	„	0,2210 AgCl .
0,1426 g	„	0,2202 AgCl .

	Ber.	Gef.
Sn	25,24	25,46 24,67
Cl	37,65	38,49 38,37 38,18

Analyse des umkrystallisierten Salzes:

0,1138 g	gaben	0,1737 AgCl .
0,1202 g	„	0,0384 SnO_2 .

	Ber.	Gef.
Sn	25,24	25,18
Cl	37,65	37,72

Chinoliniumsalz, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_5\text{Cl}_5](\text{HCh})_2$.

Man löst 1 g Methylstannonsäure ohne zu erwärmen in überschüssiger konz. Salzsäure und gibt eine Lösung von $1\frac{1}{2}$ g Chinolin in demselben Medium hinzu; beide

Lösungen werden vorher gut gekühlt. Das Doppelsalz fällt dann als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, der gut abgesaugt und über Natronkalk getrocknet wird. Er läßt sich aus wenig heißem, absolutem Alkohol umkrystallisieren.

Das Doppelsalz bildet farblose, kleine Nadelchen, die an der Luft beständig sind; es sintert bei etwa 175° zusammen und schmilzt bei etwa 200° allmählich unter Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften entsprechen vollständig denen des analogen Pyridiniumsalzes. Erwähnt sei nur, daß aus einer eiskalten Lösung des Salzes in konz. HNO_3 durch eine ebensolche Lösung von Silbernitrat sofort quantitativ Chlorsilber ausgefällt wird.

Analyse des ausgefällten Salzes:

0,1116 g	gaben	0,0293 SnO_2 .
0,1057 g	„	0,0275 SnO_2 .
0,1575 g	„	0,1974 AgCl .
0,0919 g	„	0,1157 AgCl .
0,1118 g	„	0,1388 AgCl .

	Ber.		Gef.
Sn	20,82	20,69	20,50
Cl	31,07	30,99	31,13 30,72

Analyse des umkrystallisierten Salzes:

0,1175 g gaben 0,1476 AgCl .

	Ber.	Gef.
Cl	31,07	31,06

5. Methylopentabromostanneate.

Pyridiniumsalz, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Br}_5](\text{HPy})_2$.

Zu einer Lösung von 1 g Pyridin in überschüssiger, konz. Bromwasserstoffsäure gibt man unter stetem Umrühren eine Lösung von 1 g Methylzinnbromid¹⁾ in wenig Alkohol.²⁾ Es erstarrt dann sofort das Ganze zu einem Brei von gelbstichigen Krystallen, die man absaugt und

¹⁾ Über die Darstellung von $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$ siehe Pfeiffer und Lehnardt, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1059 (1903).

²⁾ Die Lösungen werden vor dem Zusammengeben gut gekühlt.

über Natronkalk trocknet. Aus wenig heißem absolutem Alkohol läßt sich das Doppelsalz gut umkrystallisieren.

Der Körper bildet schöne, glänzende, flache Nadeln oder Blättchen, die eine ganz schwach gelbliche Farbe besitzen. Er ist spielend löslich in Wasser und konz. Salpetersäure, gut löslich in Alkohol und heißem Eisessig; in Benzol, Ligroin und Äther löst er sich nicht. Bei 165—172° schmilzt das Salz unter Gasentwicklung zu einer orangefarbenen Flüssigkeit.

Leitet man in die wäßrige Lösung des Doppelsalzes Schwefelwasserstoff ein, so fällt ein reinweißer Niederschlag von Monomethylzinnsulfid aus; das analog zusammengesetzte Hexabromostanneat $[\text{SnBr}_6](\text{HPy})_2$ gibt mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Zinndisulfid.

Aus einer Lösung des Doppelsalzes in heißem bromwasserstoffhaltigem Methylalkohol krystallisieren beim Erkalten kleine, durchsichtige, gelbe Täfelchen aus, die aus Hexabromosalz bestehen (gelber H_2S -Niederschlag!), so daß also die Methylgruppe des Salzes durch ein Bromatom ersetzt wird.

0,1206 g	gaben	0,0258 SnO_2 .
0,1845 g	„	0,0393 SnO_2 .
0,1678 g	„	0,2260 AgBr .
0,1291 g	„	0,1737 AgBr .

	Ber.	Gef.	
Sn	17,14	16,85	16,79
Br	57,63	57,32	57,26

Chinoliniumsalz, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Br}_5](\text{HCh})_2$

Man fügt zu einer Lösung von 1 g Chinolin in überschüssiger konz. Bromwasserstoffsäure eine Lösung von 1 g Monomethylzinnbromid¹⁾ in wenig Alkohol und schüttelt gut um.²⁾ Es scheidet sich dann sofort das Doppelsalz in reichlicher Menge aus; es wird über Natronkalk getrocknet.

¹⁾ Siehe Anm. 1 S. 326.

²⁾ Die Lösungen werden vor dem Zusammengeben gut gekühlt.

Das Doppelsalz bildet hellgelbstichige Nadeln, die an der Luft längere Zeit beständig sind. Sie schmelzen außerordentlich unscharf; schon bei 80° beginnen sie weich zu werden; sie sind aber erst bei etwa 145° zu einer klaren, orangefarbenen Flüssigkeit zusammengeschmolzen; aus derselben steigen Gasbläschen auf. Die chemischen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse des Körpers entsprechen ganz denen des Pyridiniumsalzes der Reihe.

0,1431 g	gaben	0,0278 SnO_2 .
0,2145 g	„	0,0412 SnO_2 .
0,1191 g	„	0,0231 SnO_2 .
0,1334 g	„	0,1582 AgBr.
0,1164 g	„	0,1370 AgBr.
0,1632 g	„	0,1919 AgBr.
0,2025 g	„	0,2388 AgBr.

	Ber.	Gef.			
Sn	14,98	15,31	15,14	15,28	
Br	50,38	50,47	50,09	50,04	50,12

Versuch zur Darstellung eines Methylopentajodosalzes.

Zu einer Lösung von 1 Mol. Monomethylzinnjodid in jodwasserstoffsäurehaltigem Methylalkohol wurde eine Lösung von 3 Mol. jodwasserstoffsauerm Pyridin in demselben Lösungsmittel gegeben. Als nun die Flüssigkeit eingedampft wurde, krystallisierten glänzende, blauschwarze, prismatische Nadeln aus, die sich als ein Pyridiniumperjodid der Formel HPyJ_3 erwiesen; sie waren zinnfrei und besaßen einen auf die angegebene Formel stimmenden Jodgehalt.

0,0920 g gaben 0,1408 AgJ.

	Ber. für PyHJ_3	Gef.
J	82,64	82,72

Auch bei Lichtabschluß entstand Pyridiniumperjodid, ebenso bei Anwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel.

6. Dimethylotetrachlorostanneate.¹⁾Pyridiniumsalz. $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_4](\text{HPy})_2$.

Man erhält dieses Doppelsalz durch Einwirkung von salzsaurem Pyridin auf *Dimethylzinnchlorid* in salzsäurehaltigem Methylalkohol. Zur Darstellung des Dimethylzinnchlorids verwendet man zweckmäßig das Verfahren von Cahours.²⁾ Der von Cahours für das Chlorid angegebene Schmelzp. 90° ist aber zu tief; krystallisiert man das Rohprodukt mehrfach aus leicht siedendem Ligroin um, so steigt der Schmelzpunkt bis auf 108° ; das Chlorid ist dann nach einer Chlorbestimmung vollkommen rein.

0,1182 g gaben 0,1475 AgCl.

Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$

Gef.

Cl

32,26

32,22

Darstellung des Doppelsalzes. Man gibt zu einer Lösung von Dimethylzinnchlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol eine Lösung der 4fach molekularen Menge von salzsaurem Pyridin in demselben Lösungsmittel. Läßt man nun die Flüssigkeit in einem Vakuumexsiccator eindunsten, so entsteht nach einiger Zeit ein farbloser, krystallinischer Niederschlag, der auf Ton abgepreßt und über Natronkalk getrocknet wird. Das so gewonnene Rohprodukt löst man wieder in chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol; beim Verdunsten der Lösung im Vakuum krystallisiert dann das reine Doppelsalz in reichlicher Menge aus. Man trocknet es über Natronkalk.

Das Doppelsalz bildet farblose, durchsichtige, nadelartige Krystalle, die bei $143\text{--}144^\circ$ schmelzen; an der Luft hält es sich tagelang fast unverändert.

Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; in absolutem Äther, Benzol und Ligroin löst es sich

¹⁾ Die Löslichkeitsangaben der Dialkylzinn-doppelsalze beziehen sich sämtlich auf gewöhnliche Temperatur.

²⁾ Cahours, diese Annalen **114**, 367 (1860); Pfeiffer, Zeitschr. anorg. Chem. **68**, 112 (1910).

kaum. Mit Schwefelwasserstoff gibt die wäßrige Lösung eine weiße Fällung von Dimethylzinnsulfid; setzt man zur wäßrigen Lösung Ammoniak und kocht, so bildet sich weißes Dimethylzinnoxyd.

Eine Lösung von Silbernitrat in stark salpetersäurehaltigem Wasser fällt aus einer wäßrigen Lösung des Doppelsalzes auch bei 0° sofort quantitativ Chlorsilber aus.

Erwärmt man das Salz mit Pyridin, so entsteht das Dichlorodimethyldipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Py}_2]$.

0,1237 g gaben	0,0416	SnO_2 .		
0,1030 g „	0,0349	SnO_2 .		
0,1133 g „	0,1426	AgCl .		
0,1832 g „	0,2335	AgCl .		
	Ber.		Gef.	
Sn	26,38		26,50	26,70
Cl	31,48		31,12	31,59

Chinoliniumsalz, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_4](\text{HCh})_2$.

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Pyridiniumsalzes der Reihe; auch krystallisiert man das Rohprodukt wieder aus chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol im Vakuum um. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit absolutem Äther gewaschen und über Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute an dem Doppelsalz ist gut.

Das Doppelsalz bildet farblose Nadeln, die bei 167° schmelzen; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in absolutem Äther, Benzol und Ligroin; an der Luft hält es sich tagelang fast unverändert. Seine chemischen Eigenschaften entsprechen denen des Pyridiniumsalzes.

0,0810 g gaben	0,0223	SnO_2 .		
0,1114 g „	0,0308	SnO_2 .		
0,1883 g „	0,1951	AgCl .		
0,1638 g „	0,1714	AgCl .		
	Ber.		Gef.	
Sn	21,61		21,70	21,79
Cl	25,77		25,62	25,87

7. Dimethylotetrabromostanneate.

Pyridiniumsalz, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_4]_4(\text{HPy})_2$.

Die Darstellung des Dimethylzinnbromids erfolgt nach Cahours;¹⁾ Schmelzpunkt des reinen Bromids 78° .²⁾

Man löst Dimethylzinnbromid in bromwasserstoffhaltigem Methylalkohol und gibt eine Lösung der 4fach molekularen Menge von bromwasserstoffsauerm Pyridin in demselben Lösungsmittels hinzu. Läßt man nun die Flüssigkeit im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so krystallisiert allmählich das gesuchte Doppelsalz aus; es wird auf Ton abgepreßt und neben Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Das Doppelsalz bildet farblose, glänzende Blättchen oder Täfelchen, die bei $108\text{--}112^\circ$ schmelzen; beim Aufbewahren werden die Krystalle allmählich gelbstichig. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, löst sich aber kaum in absolutem Äther, Benzol und Ligroin. Die wäßrige Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff einen weißen Niederschlag von Dimethylzinnarsulfid; durch eine salpetersäurehaltige Lösung von Silbernitrat wird auch bei 0° sofort quantitativ Bromsilber ausgefällt.

0,1555 g gaben 0,0363 SnO_2 .

0,0530 g „ 0,0125 SnO_2 .

0,1199 g „ 0,1432 AgBr .

0,1226 g „ 0,1469 AgBr .

	Ber.	Gef.	
Sn	18,92	18,40	18,59
Br	50,87	50,81	50,99

Chinoliniumsalz, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_4](\text{HCh})_2$.

Die Darstellung dieses Doppelsalzes entspricht ganz der des Pyridiniumsalzes der Reihe. Es bildet farblose, glänzende Nadeln, die bei 134° schmelzen; beim Aufbewahren werden sie allmählich gelb. Das Salz ist

¹⁾ Diese Annalen **114**, 354 (1860).

²⁾ Siehe Pfeiffer, Zeitschr. anorg. Chem. **68**, 112 (1910).

leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in absolutem Äther, Benzol und Ligroin. Schwefelwasserstoff fällt aus der wäßrigen Lösung weißes Dimethylzinnsulfid aus.

0,0953 g	gaben	0,0189	SnO ₂ .
0,1118 g	„	0,0220	SnO ₂ .
0,1134 g	„	0,1164	AgBr.
0,1354 g	„	0,1380	AgBr.

	Ber.	Gef.	
Sn	16,32	15,52	15,64
Br	43,90	43,68	43,38

8. Diäthylotetrachlorostanneate.

Pyridiniumsalz, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4](\text{HPy})_2$.

Das Diäthylzinnechlorid wird nach dem Verfahren von Cahours¹⁾ erhalten; der Schmelzpunkt des reinen Salzes liegt bei 85°. — Zur Darstellung des Doppelsalzes löst man Diäthylzinnechlorid und die 4fach molekulare Menge salzsaures Pyridin in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol, vermischt die Lösungen miteinander, bringt die Flüssigkeit in einen mit Phosphor-pentoxyd gefüllten Vakuumexsiccator und evakuiert. Es scheiden sich dann allmählich in guter Ausbeute farblose Krystalle aus, die auf Ton abgepreßt, mit absolutem Äther gewaschen und über Natronkalk getrocknet werden.

Das Doppelsalz bildet farblose, durchsichtige prismatische Krystalle, die sich beim Aufbewahren allmählich gelblich färben; an der Luft halten sie sich einige Stunden lang unverändert. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 118—122°; sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in absolutem Äther, Benzol und Ligroin. Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Ammoniak einen weißen Niederschlag von Diäthylzinn-oxyd, mit einer salpetersäurehaltigen Lösung von Silbernitrat sofort fast quantitative Chlorsilberabscheidung. Ebenso bildet sich sofort quantitativ Chlor-

¹⁾ Diese Annalen 114, 354 (1860).

silber, wenn man zu einer eiskalten Lösung des Doppelsalzes in konz. Salpetersäure eine ebensolche Lösung von Silbernitrat fügt.

0,1104 g	gaben	0,0341	SnO ₂ .
0,1126 g	„	0,0347	SnO ₂ .
0,1056 g	„	0,1270	AgCl.
0,1124 g	„	0,1347	AgCl.

	Ber.	Gef.	
Sn	24,84	24,35	24,28
Cl	29,64	29,73	29,63

Chinoliniumsalz, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4](\text{HCh})_2$.

Man löst Diäthylzinnechlorid und die 3fach molekulare Menge salzsaures Chinolin in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol, vermischt die Lösungen miteinander, bringt die Flüssigkeit in einen mit Phosphor-pentoxyd beschickten Vakuumexsiccator und evakuiert. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich farblose, glänzende, nadelförmige Krystalle ab, die auf Ton abgepreßt, mit absolutem Äther gewaschen und über Natronkalk getrocknet werden.

Das so in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Doppelsalz schmilzt bei 134—135°. Es läßt sich monatelang ohne Zersetzung aufbewahren; auch an der Luft hält es sich längere Zeit unverändert. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich; in absolutem Äther, Benzol und Ligroin löst es sich kaum. Die wäßrige Lösung gibt mit Ammoniak weißes Diäthylzinnoxid.

0,1069 g	gaben	0,0276	SnO ₂ .
0,1102 g	„	0,0283	SnO ₂ .
0,1248 g	„	0,1260	AgCl.
0,0952 g	„	0,0964	AgCl.

	Ber.	Gef.	
Sn	20,55	20,35	20,24
Cl	24,53	24,96	25,04

Eine aus chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol umkrystallisierte, dann mit absolutem Äther gewaschene Substanzprobe zeigte den Schmelzp. 136°; die Analysen stimmen ziemlich gut auf unverändertes Doppelsalz.

0,0637 g gaben 0,0159 SnO₂.

0,0820 g „ 0,0815 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	20,55	19,67
Cl	24,53	24,58

9. Diäthylotetrabromostanneate.

Pyridiniumsalz, [Sn(C₂H₅)₂Br₄](HPy)₂.

Das Diäthylzinnbromid wird nach dem Verfahren von Cahours¹⁾ gewonnen; der Schmelzpunkt des reinen Bromids liegt bei 63°. — Zur Darstellung des Doppelsalzes löst man Diäthylzinnbromid in bromwasserstoffhaltigem Methylalkohol, gibt eine Lösung der 4fach molekularen Menge von bromwasserstoffsauerm Pyridin in demselben Lösungsmittel hinzu und stellt die Flüssigkeit in einen mit Phosphorpentoxyd beschickten Vakuum-exsiccator. Beim Evakuieren scheidet sich dann in reichlicher Menge das gesuchte Doppelsalz aus. Es wird auf Ton abgepreßt und über Natronkalk getrocknet.

Das Doppelsalz bildet kleine, farblose Nadelchen, die sich allmählich unter Rosafärbung zersetzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 90—99°. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in absolutem Äther, Benzol und Ligroin. Die wäßrige Lösung gibt mit Ammoniak einen weißen Niederschlag von Diäthylzinnoxid, beim Erwärmen mit Natronlauge tritt starker Pyridingeruch auf.

0,0909 g gaben 0,0202 SnO₂.0,1402 g „ 0,0319 SnO₂.

0,1291 g „ 0,1475 AgBr.

0,1183 g „ 0,1357 AgBr.

	Ber.	Gef.
Sn	18,11	17,51 17,93
Br	48,70	48,62 48,82

Chinoliniumsalz, [Sn(C₂H₅)₂Br₄](HCh)₂.

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Pyridiniumsalzes der Reihe. Man erhält in sehr

¹⁾ Diese Annalen **114**, 354 (1860).

guter Ausbeute relativ beständige, farblose Nadelchen, die sich erst nach Monaten ganz schwach rosa färben. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 120—124°. Er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in absolutem Äther, Benzol und Ligroin. Die wäßrige Lösung gibt mit Ammoniak weißes Diäthylzinnoxyd.

0,0879 g	gaben	0,0182 SnO ₂ .		
0,0820 g	„	0,0166 SnO ₂ .		
0,1170 g	„	0,1164 AgBr.		
0,0797 g	„	0,0795 AgBr.		
		Ber.	Gef.	
Sn		15,72	16,32	15,95
Br		42,27	42,12	42,45

10. Dipropylotetrachlorostanneate.

Pyridiniumsalz, $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_4](\text{HPy})_2$.

Dipropylzinnchlorid erhält man am einfachsten nach der Methode von Pfeiffer und Prade,¹⁾ Schmelzpunkt des reinen Chlorids 81°. — Zur Darstellung des Doppelsalzes löst man Dipropylzinnchlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol und gibt eine Lösung der 4fach molekularen Menge von salzsaurem Pyridin in demselben Lösungsmittel hinzu. Im Vakuum scheiden sich dann Krystalle vom Schmelzp. 82—85° ab, welche mit absolutem Äther gewaschen werden; hierbei steigt der Schmelzpunkt auf etwa 98°. Das Rohprodukt löst man wieder in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol und stellt die Lösung ins Vakuum. Es krystallisieren dann allmählich farblose, glänzende Täfelchen aus, die mit absolutem Äther gewaschen und über Natronkalk aufbewahrt werden.²⁾ Bisweilen sind den Täfelchen einige Nadeln, wohl aus Dipropylzinnchlorid bestehend, beigemengt; dieselben verschwinden aber beim Waschen der Krystalle mit Äther.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 68, 114 (1910).

²⁾ Bei einer Wiederholung des Versuches wurde das Doppelsalz direkt in Form einheitlicher, durchsichtiger Täfelchen erhalten, so daß es in diesem Falle nicht umkrystallisiert zu werden brauchte.

Das reine Doppelsalz schmilzt bei etwa 114° . Es ist gut löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in absolutem Äther, Benzol und Ligroin. Die wäßrige Lösung gibt mit Ammoniak weißes Dipropylzinnoxyd.

0,0893 g	gaben	0,0263	SnO ₂ .		
0,1148 g	„	0,0337	SnO ₂ .		
0,1434 g	„	0,1640	AgCl.		
0,1925 g	„	0,2216	AgCl.		
		Ber.		Gef.	
Sn		23,47		23,21	23,14
Cl		28,01		28,28	28,46

Das *Chinoliniumsalz* der Reihe in einigermaßen reinem Zustand zu erhalten, gelang nicht. Läßt man eine gemeinschaftliche Lösung von Dipropylzinnchlorid und salzsaurem Chinolin in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol im Vakuum verdunsten, so hinterbleibt ein Öl, welches beim Verreiben zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzp. 77° erstarrt. Es liegt hier ein Gemenge des Doppelsalzes und seiner Komponenten vor; eine Trennung desselben in die einzelnen Bestandteile ist nicht durchführbar.

11. Dipropylotetrabromostanneate.

Pyridiniumsalz, $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_4](\text{HPy})_2$.

Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von bromwasserstoffsauerm Pyridin auf Dipropylzinnbromid¹⁾ in bromwasserstoffhaltigem Methylalkohol. Es bildet farblose, glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt je nach der Substanzprobe von 100 — 114° variiert; beim Aufbewahren färben sich die Krystalle allmählich rosa. Das Salz ist gut löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Äther, Benzol und Ligroin. Mit Ammoniakwasser gibt die wäßrige Lösung weißes Dipropylzinnoxyd. Aus der heißen Lösung des Salzes in

¹⁾ Das Bromid schmilzt bei 49° ; Darstellung siehe Pfeiffer und Prade (Zeitschr. anorg. Chem. 68, 115 [1910]).

Pyridin krystallisiert beim Erkalten farbloses Dipropylodibromodipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$ aus.

0,1235 g	gaben	0,0262	SnO_2 .		
0,0810 g	„	0,0172	SnO_2 .		
0,1158 g	„	0,1269	AgBr .		
0,1066 g	„	0,1167	AgBr .		
		Ber.		Gef.	
Sn		17,37		16,72	16,74
Br		46,71		46,64	46,59

12. Diphenylotetrachlorostanneate.

Pyridiniumsalz, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_4](\text{HPy})_2$.

Man stellt zunächst nach dem Verfahren von Pfeiffer und Schnurmann¹⁾ Tetraphenylzinn dar und führt dann diesen Körper durch Einwirkung von Brom in Diphenylzinnbromid über. Beim Behandeln des Bromids mit wäßrigem Ammoniak entsteht das Oxyd der Diphenylzinnreihe,²⁾ aus welchem das Doppelsalz $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_4](\text{HPy})_2$ folgendermaßen gewonnen wird: Man löst 0,5 g Diphenylzinnoxid bei gewöhnlicher Temperatur in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol oder Äthylalkohol und gibt eine Lösung von 1,3 g salzsaurem Pyridin in demselben Lösungsmittel hinzu. Es fällt sofort ein krystallinischer, weißer Niederschlag aus, der auf Ton abgepreßt und über Natronkalk getrocknet wird.

Die Ausbeute an dem Doppelsalz ist fast quantitativ. Aus heißem, absolutem Alkohol läßt es sich gut umkrystallisieren; man erhält es so in Form kleiner, glänzender, durchsichtiger, farbloser Nadeln, die, wie auch das ausgefällte Produkt, bei 186° schmelzen. In Wasser, Äther, Benzol und Ligroin ist das Salz fast unlöslich; beim Aufbewahren verändert es sich nicht.

Analyse des ausgefällten Salzes.

0,1747 g	gaben	0,0466	SnO_2 .
0,0982 g	„	0,0259	SnO_2 .
0,0989 g	„	0,0991	AgCl .
0,1021 g	„	0,1040	AgCl .

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 319 (1904).

²⁾ Polis, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2918 (1889); Aronheim, diese Annalen 194, 145 (1878).

	Ber.	Gef.
Sn	20,70	21,02 20,78
Cl	24,70	24,77 25,18

Analyse des umkrystallisierten Salzes.

0,1178 g gaben 0,1183 AgCl.

0,0677 g „ 0,0684 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	24,70	24,83 24,98

Chinoliniumsalz, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_4](\text{HCh})_2$.

Man gibt zu einer Lösung von Diphenylzinnoxyd in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äthylalkohol eine Lösung der etwa 4fach molekularen Menge von salzsaurem Chinolin in demselben Lösungsmittel und bringt die Flüssigkeit in einen Vakuumexsiccator. Beim Evakuieren scheidet sich dann das Doppelsalz in farblosen Kryställchen aus; sie werden mit absolutem Äther gewaschen und über Natronkalk getrocknet.

Das Doppelsalz bildet kleine, glänzende, farblose Blättchen, die bei 133—140° schmelzen; es ist fast unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin und Äther, gut löslich in Alkohol. Beim Aufbewahren verändert es sich nicht.

0,1382 g gaben 0,0303 SnO_2 .

0,0810 g „ 0,0680 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	17,63	17,28
Cl	21,04	20,76

13. Diphenylotetrabromostanneate.

Pyridiniumsalz, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4](\text{HPy})_2$.

Am einfachsten stellt man das Doppelsalz ausgehend vom Diphenylzinnoxyd dar. Man löst 1 g Diphenylzinnoxyd in bromwasserstoffhaltigem Äthylalkohol und gibt eine Lösung von 2,2 g bromwasserstoffsauerm Pyridin in demselben Lösungsmittel hinzu. Es fällt dann sofort ein krystallinisches, weißes Pulver aus, welches auf Ton abgepreßt, mit absolutem Äther gewaschen und über Natronkalk getrocknet wird.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 195°; beim Aufbewahren färbt es sich allmählich rosa. Es ist in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin fast unlöslich, aber gut löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit Pyridin entsteht die Pyridinverbindung $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2] + 2\text{Py}$.¹⁾

0,1768 g gaben 0,0350 SnO_2 .

0,0909 g „ 0,0898 AgBr.

	Ber.	Gef.
Sn	15,80	15,60
Br	42,50	42,04

Sn:Br = 1:4,01.

Das Doppelsalz läßt sich auch ausgehend von der Pyridinverbindung: $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2] + 2\text{Py}$ gewinnen. Man löst diese Verbindung²⁾ unter möglichst schwachem Erwärmen in bromwasserstoffhaltigem Äthylalkohol, bringt die Lösung in einen Vakuumexsiccator und evakuiert. Es scheiden sich dann kleine farblose Krystalle ab, die über Natronkalk getrocknet werden. Zwei so dargestellte Substanzproben vom Schmelzp. 199 bzw. 201° gaben gut stimmende Analysenzahlen.

Substanz vom Schmelzp. 201°.

I. 0,0947 g gaben 0,0194 SnO_2 .

0,1158 g „ 0,1177 AgBr.

Substanz vom Schmelzp. 199°.

II. 0,0975 g gaben 0,0197 SnO_2 .

0,0990 g „ 0,0983 AgBr.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	15,80	16,14	15,92
Br	42,50	43,25	42,25

I. Sn:Br = 1:4,02.

II. Sn:Br = 1:3,95.

Chinoliniumsalz, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4](\text{HCh})_2$.

Man versetzt rohes Diphenylzinnbromid, erhalten durch Einwirkung von Brom auf Tetraphenylzinn,³⁾ mit

¹⁾ Näheres hierüber siehe die demnächst erscheinende Arbeit über Pyridinadditionen an Zinnhalogenide.

²⁾ Der Körper wird demnächst beschrieben werden.

³⁾ Polis, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2918 (1889).

Chinolin und löst das entstandene, vorher gut abgepreßte Chinolinadditionsprodukt ohne zu erwärmen in bromwasserstoffhaltigem Äthylalkohol. Im Vakuum scheiden sich dann allmählich farblose, glänzende Blättchen aus, die auf Ton abgepreßt und über Natronkalk getrocknet werden.

Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes wechselt etwas; analysiert wurde eine Substanzprobe vom Schmelzpunkt 119—129°, ferner eine solche vom Schmelzp. 130—131°. Beim Aufbewahren färbt sich der Körper allmählich gelblich; er ist gut löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin.

Substanz vom Schmelzp. 119—129°.

I. 0,1166 g gaben 0,0206 SnO_2 .

0,1156 g „ 0,1010 AgBr.

II. 0,1145 g „ 0,0999 AgBr.

Substanz vom Schmelzp. 130—131°.

III. 0,0860 g gaben 0,0154 SnO_2 .

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	13,95	13,92	—	14,11
Br	37,51	37,18	37,13	—

14. Triphenylotrichlorostanneat.

Pyridiniumsalz, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3](\text{HPy})_2$.

*Darstellung des Triphenylzinnchlorids.*¹⁾ Man löst Tetraphenylzinn in Schwefelkohlenstoff und gibt pro 1 g Tetraphenylzinn²⁾ tropfenweise eine Schwefelkohlenstofflösung von $\frac{3}{4}$ g Brom hinzu. Dann destilliert man den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad ab und versetzt das restierende Öl, welches aus einem Gemenge von Diphenylzinnbromid und Brombenzol besteht, mit wäßrigem Ammoniak. Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Diphenylzinnoxid, der abgesaugt und getrocknet wird. Zur Umwandlung in das Chlorid der Reihe leitet man

¹⁾ Siehe Aronheim, diese Annalen 194, 171 (1878).

²⁾ Darstellung des Tetraphenylzinns siehe Pfeiffer u. Schnurmann, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 319 (1904).

über das Oxyd bei Wasserbadtemperatur so lange trocknen Chlorwasserstoff, bis sich der größte Teil verflüssigt hat, läßt die Masse erkalten und zieht sie mit Äther aus. Verdampft man nun das ätherische Filtrat, so hinterbleibt ein dickes Öl, welches aus rohem Diphenylzinnchlorid besteht; dasselbe kann sofort weiter auf Triphenylzinnchlorid verarbeitet werden. Zu diesem Zwecke leitet man über das Öl etwa 2 Stunden lang einen trocknen Ammoniakstrom, während man die Masse zunächst schnell auf 100° und dann allmählich auf 200° erwärmt (Reaktionsdauer bei 200° etwa $\frac{1}{2}$ —1 Stunde). Es bildet sich eine schmutzigweiße, feste Masse, die mit warmem absolutem Alkohol ausgezogen wird. Die alkoholische Lösung dampft man auf etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volumens ein, versetzt sie mit absolutem Äther und filtriert das ausgeschiedene Chlorammonium ab. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingedampft und wiederum mit Äther gefällt. Sollte noch ein reichlicher Niederschlag von Chlorammonium entstehen, so muß die Ätherfällung wiederholt werden. Schließlich hinterbleibt beim Eindunsten des letzten NH_4Cl -Filtrats im Vakuum eine hellbraune Flüssigkeit, aus der sich allmählich Triphenylzinnchlorid abscheidet. Krystallisiert man das Rohprodukt aus absolutem Alkohol um, so erhält man schöne, farblose, durchsichtige Krystalle, die bei 112 — 113° schmelzen; in der Literatur ist der Schmelzpunkt zu 106° angegeben. Die Ausbeute an Triphenylzinnchlorid ist wechselnd; im Maximum wurden aus 15 g Tetraphenylzinn etwa 1,5 g reines Chlorid erhalten.¹⁾

Zwei Substanzproben verschiedener Darstellung zeigten gut stimmenden Chlorgehalt.²⁾

¹⁾ Die Ausbeute ist dann relativ gut, wenn man möglichst wasserfreie Reagenzien verwendet und unter Abschluß von Feuchtigkeit arbeitet.

²⁾ Die erste Analyse wurde nach der Kalkmethode, die zweite nach der Soda-Salpetermethode durchgeführt (siehe den Schluß der Abhandlung).

0,1130 g gaben 0,0410 AgCl.

0,1027 g „ 0,0381 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	9,21	8,97 9,17

Darstellung und Eigenschaften des Doppelsalzes. Man löst Triphenylzinnechlorid unter schwachem Erwärmen in chlorwasserstoffhaltigem, absolutem Methylalkohol und gibt eine methylalkoholische Lösung der 4fach molekularen Menge von salzsaurem Pyridin hinzu. Im Vakuum neben Phosphorpentoxyd scheidet sich dann allmählich das Doppelsalz ab; es wird gut auf Ton abgepreßt und über Natronkalk getrocknet.

Der Körper bildet farblose Blättchen, die bei 169 bis 170° schmelzen. Er ist in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich, löst sich aber in heißem Alkohol.

0,0923 g gaben 0,0231 SnO₂.

0,1035 g „ 0,0741 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	19,30	19,72
Cl	17,27	17,70

15. Triphenylotribromostanneat.

Pyridiniumsalz, [Sn(C₆H₅)₃Br₃](HPy)₂.

Der Körper entsteht durch Vereinigung von Triphenylzinnebromid mit bromwasserstoffsäurem Pyridin. Das bisher noch nicht beschriebene Triphenylzinnebromid läßt sich nach einer Privatmitteilung von A. Werner ganz analog dem Chlorid der Reihe erhalten (siehe oben). Aus absolutem Alkohol krystallisiert, bildet es schöne, farblose, durchsichtige, prismatische Nadeln, die bei 121—123° schmelzen. Die Ausbeute an Bromid ist wechselnd; 15 g Tetraphenylzinn geben durchschnittlich 0,4—0,8 g reines Bromid.

Zur Darstellung des Doppelsalzes löst man Triphenylzinnebromid bei gewöhnlicher Temperatur in bromwasserstoffhaltigem, absolutem Methylalkohol und gibt eine Lösung der 4—8fach molekularen Menge von bromwasser-

stoffsauerm Pyridin in absolutem Methylalkohol hinzu. Im Vakuum neben Phosphorpentoxyd scheidet sich dann allmählich das Doppelsalz in guter Ausbeute ab; es wird auf Ton abgepreßt, mit absolutem Äther gewaschen und über Natronkalk getrocknet. Die Mutterlauge des Salzes färbt sich allmählich rotstichig.

Der Körper besteht aus schönen, durchsichtigen, farblosen prismatischen Nadeln von $\frac{1}{2}$ —1 cm Länge. Sie schmelzen bei 146—153°, erstarren dann wieder und schmelzen von neuem bei etwa 194°. In Wasser, Äther und Ligroin sind sie unlöslich; dagegen lösen sie sich in warmem Alkohol und Benzol.

Die Analysen beziehen sich auf drei verschiedene Substanzproben. Bei den Proben I und II ist entsprechend den obigen Angaben während der Darstellung jegliche Temperaturerhöhung vermieden worden; bei der Probe III wurde das Triphenylzinnbromid unter schwachem Erwärmen in dem HBr-haltigen Methylalkohol gelöst; auch wurde in letzterem Falle nur die 4fach molekulare Menge bromwasserstoffsauers Pyridin angewandt (in den ersteren beiden Fällen die 8fach molekulare Menge).

I.	0,1376 g	gaben	0,0273	SnO ₂ .
	0,1062 g	„	0,0797	AgBr
II.	0,0972 g	„	0,0188	SnO ₂ .
	0,1051 g	„	0,0803	AgBr.
III.	0,1097 g	„	0,0210	SnO ₂ .
	0,1042 g	„	0,0775	AgBr.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	15,86	15,64	15,24	15,09
Br	32,00	31,94	32,51	31,65

Allgemeine Bemerkungen über den Analysengang.

Die Hexacidostanneate wurden mit Wasser unter Zusatz von etwas Ammonnitrat zersetzt; es schied sich quantitativ Zinnsäure ab, in deren Filtrat das Halogen wie üblich mit Silbernitrat gefällt wurde.

Die Alkyl- und Phenylzinndoppelsalze mußten zur

Zinnbestimmung sämtlich mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr bei etwa 200° zersetzt werden; es bildete sich so quantitativ Zinnsäure. Zur Halogenbestimmung wurde für jede Gruppe von Salzen ein besonderer Weg eingeschlagen.

Die Monomethyl-, Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylzinndoppelsalze wurden in wäßriger, mit Salpetersäure angesäuerter Lösung mit Silbernitrat umgesetzt.

Die Diphenylzinndoppelsalze wurden zunächst durch Kochen mit wäßrigem Ammoniak zersetzt; dann wurde im Filtrat des Diphenylzinnoxydniederschlags das Halogen mit $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ ausgefällt.

In der Triphenylzinnreihe mußte die Substanz zur Halogenbestimmung völlig zerstört werden. Das geschah bei den ersten Analysen durch Erhitzen der Verbindung mit Kalk im Verbrennungsofen. Viel zweckmäßiger schmilzt man die Substanz im Platintiegel mit einem Gemenge von Soda und Salpeter, nimmt die erkaltete Masse mit salpetersäurehaltigem Wasser auf, erwärmt die Flüssigkeit auf dem Wasserbad, filtriert die ausgeschiedene Zinnsäure ab und versetzt das klare Filtrat mit Silbernitrat.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium, im August 1910.

(Geschlossen den 31. Oktober 1910.)

Berichtigung.

In den „*Thermochemischen Untersuchungen*“ (Bd. 373 dieser Annalen) sind, wie aus dem Zusammenhange ohne weiteres hervorgeht, auf S. 243, Zeile 9—11 von unten und auf S. 288, Zeile 14—16 von oben die Bezeichnungsweisen „*Allyl*“ und „*Propenyl*“ miteinander zu vertauschen. Die *Allyl*derivate sind labiler und haben entsprechend eine höhere Verbrennungswärme als die stabileren *Propenyl*verbindungen.

Register

über

Band 373, 374, 375 und 376

bearbeitet von Dr. C. Tubandt.

Sachregister.

A.

α -u. β -Acenaphthdiäthylindandion,
 $C_{19}H_{15}O_2$.
 α - — -säure, $C_{19}H_{20}O_3$.
Acetessigester, $C_6H_{10}O_3$.
2-Acetyl-3-phenyl-5-styryl- $\Delta^{5(6)}$ -
cyclo-hexen-1-on, $C_{22}H_{20}O_2$.
2- — -3- — -5- — -R-hexan-5-ol-1-on,
 $C_{22}H_{22}O_3$.
Äthebenin, $C_{20}H_{23}O_3N$.
Äther. Öle u. Terpene (Abh. 102),
Wallach 374, 217.
o-Äthoxybenzyl-chlorid, $C_9H_{11}OCl$.
o- — -cyanid, $C_{10}H_{11}ON$.
Äthoxy-o-nitrobenzyl-desoxy-
benzoïn, $C_{23}H_{21}O_4N$.
— -nitrosocaryophyllen,
 $C_{17}H_{29}O_2N$.
 α -1- — -phenyl-1-amino-2,3-dimeth-
oxymizimsäure, $C_{19}H_{21}O_5N$.
o- — — -essigsäure, $C_{10}H_{13}O_3$.
 α -1- — — -1-nitro-2,3-dimethoxy-
zimtsäure, $C_{19}H_{19}O_7N$.
— -piperonyl-desoxybenzoïn,
 $C_{24}H_{22}O_4$.
Äthyl-hydroperoxyd, $C_2H_6O_2$.
— -methyldithiokodid,
 $C_{21}H_{29}O_2NS_2$.
 β - — -styrol, $C_{10}H_{12}$.
 α -(β -, γ -, δ -) — -thiokodid,
 $C_{20}H_{25}O_2NS$.

Äthyl-thiokodide, Pschorr-Rol-
lett 373, 1.

α -(β -, γ -, δ -) — -thiomethylmorphi-
methin, $C_{21}H_{27}O_2NS$.

β - — -thiomorphid, $C_{19}H_{23}O_2NS$.
— -thiomorphide, Pschorr-
Hoppe 373, 45.

Alanylserin, $C_8H_{12}O_4N_2$.

— -anhydrid, $C_8H_{10}O_3N_2$.

Aldehyde, Verh. der gesättigt.
aliphat. — geg. Ozon, Harries-
Koetschau 374, 321.

o-Aldophenyl- β -oxymethyl- α -
hydrindon, $C_{17}H_{14}O_3$.

γ -Aminopropylmethyl-sulfid,
 $C_4H_{11}NS$.

γ - — -sulfon, $C_4H_{11}O_2NS$.

Ammelin, $C_3H_5N_5O$.

l-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$.

Anhydrobenzoyl-diaminodi-
phenylessigsäure, $C_{21}H_{16}O_2N_2$.
— -di-(o, o-aminodimethylphenyl)-
essigsäure, $C_{25}H_{24}O_2N_2$.

γ -Anilino- β -amido- α -phenylisox-
azol, $C_{15}H_{13}ON_3$.

γ - — β -nitroso- α -phenylisoxazol,
 $C_{15}H_{11}O_2N_3$.

γ -p-Anisidino- β -amido- α -phenyl-
isoxazol, $C_{16}H_{15}O_2N_3$.

p-Anisidonitrosophenylisoxazol,
 $C_{16}H_{18}O_8N_3$.
 Anthracendiäthylindandion,
 $C_{21}H_{18}O_2$.
 — -säure $C_{21}H_{20}O_8$.
 Anthrachinondiäthylindandion,
 $C_{21}H_{16}O_4$.
 Anthroxansäure $C_8H_5O_8N$.
 Apparate zur Bildung v. Wasser
 aus den Elementen und zur
 therm. Bildg. von Stickoxyden,
 Thiele **376**, 282.
 Asparaginsäure, $C_8H_7O_4N$.
 Azelainhalbaldehyd, $C_9H_{16}O_3$.
 — -äthylester, $C_{11}H_{20}O_3$.
 — -esteracetal, $C_{15}H_{30}O_4$.
 — -p-nitrophenylhydrazon,
 $C_{15}H_{21}O_6N_3$.
 ω-Azo-toluol, symm. Diphenylazo-
 methan, $C_{14}H_{14}N_2$.
 — -verbindungen der Fettreihe,
 Thiele **376**, 239.

B.

β-Benzallävulinsäure, $C_{12}H_{12}O_3$.
 Benzdiäthylindandion, $C_{18}H_{14}O_2$.
 Benzoinkondensation, Nef **376**,
 109.
 3-Benzol-azo-glutacononsäure-
 esterphenylhydrazon,
 $C_{21}H_{22}O_4N_4$.
 — — — phenylmethan, $C_{13}H_{12}N_2$.
 — -sulfonylnitroso-benzylhydrazin,
 $C_{18}H_{18}O_3N_3S$.
 — — — methylhydrazin,
 $C_7H_9O_3N_3S$.
 Benzo-5-methyl-bis-3-pyrazolon,
 $C_{11}H_8O_2N_2$.
 N-Benzoyl-γ-aminopropylmethyl-
 sulfon, $C_{11}H_{15}O_3NS$.
 — -nitroso-benzylhydrazin,
 $C_{14}H_{15}O_2N_3$.
 — — — methylhydrazin, $C_8H_9O_2N_3$.
 — — — phenylhydrazin, $C_{13}H_{11}O_2N_3$.
 2- — -3-phenyl-5-styryl-4⁽⁵⁶⁾-cyclo-
 hexen-1-on, $C_{27}H_{22}O_2$.
 2- — -3- — -5- — -R-hexan-5-ol-1-on,
 $C_{27}H_{24}O_3$.
 Benzyl-nitramin, $C_7H_8O_2N_2$.
 β- — -α-nitroso-α-methylhydrazin,
 $C_8H_{11}ON_3$.

Benzyl-oxamid, $C_9H_{10}O_2N_2$.
 — -oxaminsäureester, $C_{11}H_{13}O_3N$.
 — -oxytriazolcarbonsäureester,
 $C_{11}H_{11}O_3N_3$.
 — -sulfiddibromid, $C_{14}H_{14}Br_2S$.
 Bis-(o, o-dimethylbenzoylamido-
 phenyl)essigsäure, $C_{32}H_{30}O_4N_2$.
 — -phenylen-bis-β, β-naphthylen-
 äthen, $C_{34}H_{20}$.
 Bogenlampe, als Ersatz d. Sonnen-
 lichtes, Thiele **376**, 280.
 Bromaquooctammin-μ-aminodi-
 kobaltisalze, Werner **375**, 50.
 3-m-(o-, p)-Brom-benzolazogluta-
 cononsäureester-m-(o-, p)-brom-
 phenylhydrazon, $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2$.
 α- — -camphensäure, $C_{10}H_{15}O_4Br$.
 d-α- — -isocapronyl-l-asparagin-
 säure, $C_{10}H_{16}O_5NBr$.
 d-α- — — — glycy-l-asparaginsäure,
 $C_{12}H_{16}O_3N_2Br$.
 1-m- — — phenyl-5-m-brombenzol-
 azo-6-pyridazon-3-carbonsäure-
 ester, $C_{16}H_{14}O_3N_4Br_2$.
 α- — — propionylserin, $C_8H_{10}O_4NBr$.
 γ- — — propylmethylsulfon,
 $C_4H_9O_2BrS$.
 4- — — pyrazoisocumarazon,
 $C_{10}H_8O_3N_2Br$.

C.

Camphen-camphersäure s. b.
 Camphensäure.
 — -säure, $C_{10}H_{16}O_4$.
 Carbonylverbindungen, Additions-
 produkte von Zinnhalogeniden
 an —, Pfeiffer **376**, 285.
 Cheirolin, $C_5H_9O_2NS_2$.
 Chinaalkaloide, Rabe **373**, 85;
 Konfiguration 87, Pasteursche
 Umlagerungen 91, Änderungen
 im Drehvermögen u. intramol.
 Umlagerungen 92.
 Chinin, Drehvermö., Rabe **373**,
 100, Chlorid 103.
 Chinidin, Drehvermö., Rabe **373**,
 100, Chlorid 104.
 Chininon, Drehvermö., Rabe
373, 117.
 Chinocarbonium-salze, Gomberg-
 Cone **376**, 183.

Chinocarbonium-theorie, Anwendungen, Gomberg-Cone 376, 211.

Chloracetyl-l-asparaginsäure, $C_6H_5O_5NCl$.

— -asparagyl-diglycin,

$C_{10}H_{14}O_7N_3Cl$.

— -diglycyläthylester,

$C_{14}H_{22}O_7N_3Cl$.

— -serin, $C_5H_8O_4NCl$.

Chlor-carbinolmethyläther,

$C_{22}H_{21}OCl$.

— -o-nitrobenzyl-desoxybenzoïn,

$C_{21}H_{16}O_3NCl$.

Chloro-aquooctammin- μ -amino-ol-dikobaltisalze, Konst., Darst. aus Sulfatoctammin- μ -aminodikobaltinitrat, Eig., Spaltg., Werner 375, 12, 44.

— -diaquopentammin- μ -aminoperoxokobaltkobaltisalze, Werner 375, 137; Einw. v. flüss. Ammoniak 138.

β - — -kodid, $C_{15}H_{20}O_2NCl$.

— -methylmorphimethin,

$C_{15}H_{22}O_2NCl$.

— -nitratooctammin- μ -aminodikobaltinitrat, Werner 375, 13, 49.

— -rhodanatoctammin- μ -aminodikobaltirhodanat, Werner 375, 48.

Chlorophyllderivate, Oxydation, Willstätter-Asahina 373, 227.

3-p-Chlor-phenylazoglutaconon-säureester-p-chlorphenylhydrazon, $C_{21}H_{20}O_4N_4Cl_2$.

— -piperonyl-desoxybenzoïn,

$C_{22}H_{17}O_3Cl$.

7- — -pyrazonchinazolin,

$C_{10}H_6N_3Cl$.

1-p- — -phenyl-5-p-chlorbenzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester, $C_{19}H_{14}O_3N_4Cl_2$.

Cholestan, $C_{27}H_{48}$.

Cholesterin, $C_{27}H_{46}O$.

α - u. β -Cholesterylen, $C_{27}H_{44}$.

Cholesteryl-xanthogensäure,

$C_{28}H_{46}OS_2$.

Cinchonin, Drehvermö., Rabe 373, 108.

Cinchonidin, Drehvermö., Rabe 373, 100; Chlorid 103.

Cinchonin, Drehvermö., Rabe 373, 99; Monochlorhydrat; Chlorid 101.

Cinchoninon, Mutarotation, Rabe 373, 109; Monochlorhydrat 112.

Copaivabalsamöl, ostind., vgl. bei Gurjunbalsamöl.

Cymoldiäthylindandion, $C_{17}H_{22}O_2$.

D.

Dehydrocamphensäure, $C_{10}H_{14}O_4$.

Dekammin- μ -aminodikobaltisalze, Konst., Darst. aus Chloro-aquooctammin- μ -aminodikobaltichlorid, Werner 375, 8, 48.

Desoxy-chinidin, Drehvermö., Rabe 373, 107.

— -chinin, Drehvermö., Rabe 373, 107.

— -cinchonidin, Drehvermö., Rabe 373, 106.

— -cinchonin, Drehvermö., Rabe 373, 105.

β -d-Dextrometa-saccharin, $C_6H_{10}O_5$.

α -d- — -saccharonsäure, $C_6H_{10}O_7$.

β -d- — -laktin, $C_6H_8O_6$.

Diacetato-aquohexammin-ol-dikobaltisalze, Werner 375, 119.

Diacetophenon-zinntetrachlorid, $C_{16}H_{16}O_2Cl_4Sn$.

Diacetyl-carbon-esterbisphenylhydrazon, $C_{16}H_{20}O_4N_4$.

— -säure, $C_5H_6O_4$.

p, p- — -diaminodiphenylessigsäure, $C_{18}H_{18}O_4N_2$.

Dianisalacetone, $C_{19}H_{18}O_3$.

— -ketochlorid vgl. bei p, p-Dimethoxydicinnamendichlor-methan.

Di-p-anisidylessigsäure, $C_{16}H_{18}O_4N_2$.

— -o, o-aminodimethylphenylessigsäure, $C_{16}H_{22}O_2N_2$.

p, p-Diaminodiphenylessigsäure, $C_{14}H_{14}O_2N_2$.

Di-o-aminomethylphenylessigsäure, $C_{16}H_{18}O_2N_2$.

- Diaminotetramethylstilbendicarbonsäuren, $C_{20}H_{22}O_4N_2$.
- Diaquohexammin- μ -amino-acetatodikobaltisalze, Werner 375, 28, 103.
- μ - — -ol-dikobaltisalze, Werner-Fürstenberg 375, 89.
- -pentoldikobaltichlorid, Werner 375, 143.
- Diazo-carbonsäureamide 373, 336.
- -malon-anilidosäureester, $C_{10}H_9O_5N_3$.
- - — -amid, $C_3H_4O_2N_4$.
- - — -aminsäure-äthylester, $C_5H_7O_3N_3$.
- - — - — methylester, $C_4H_5O_3N_3$.
- - — -esterbenzylamid, $C_{11}H_{11}O_3N_3$.
- - — -nitranilidosäureester, $C_{10}H_8O_5N_4$.
- -methan, CH_2N_2 .
- Diäthyl-dibenzoylmethan, $C_{19}H_{20}O_2$.
- α - — β -diphenyl- β -oxypropionsäurelacton, $C_{13}H_{20}O_2$.
- -dithio-kodid, $C_{22}H_{31}O_3NS_2$.
- - — -morphid, $C_{21}H_{29}O_3NS_3$.
- - — -phenylmethan, $C_{15}H_{16}O_2S_2$.
- -essigsäure, $C_6H_{12}O_2$.
- -malonylchlorid, $C_7H_{10}O_2Cl$.
- Diäthyltetra-bromostanneate, Pyridinium- u. Chinoliniumsals, Pfeiffer 376, 334.
- -chlorostanneate, Pyridinium- u. Chinoliniumsals, Pfeiffer 376, 332.
- β , β -Diäthyl-styrol, $C_{12}H_{10}$.
- -thiophenylmethan, $C_{14}H_{10}OS$.
- Dibenzalacetone, $C_{17}H_{14}O$.
- -zinntetrachlorid, $C_{20}H_{20}O_2Cl_4Sn$.
- Dibenzaldehyd-zinntetrabromid, $C_{14}H_{12}O_2Br_4Sn$.
- -zinntetrachlorid, $C_{14}H_{12}O_2Cl_4Sn$.
- Dibenzamid- —, $C_{14}H_{14}O_2N_2Cl_4Sn$.
- Dibenzoösäure-ester-zinntetrachlorid, $C_{18}H_{20}O_4Cl_4Sn$.
- -zinntetrachlorid, $C_{14}H_{12}O_4Cl_4Sn$.
- p, p-Dibenzoyl-diaminophenyl-essigsäure, $C_{28}H_{22}O_4N_2$.
- -furoxan, $C_{16}H_{10}O_4N_2$.
- Dibenzylhydrazin, $C_{14}H_{16}N_2$.
- symmetr. Dibromohexammin- μ -amino-peroxo-kobaltikobaltisalze, Werner 375, 32, 106; Darst., Einw. von wasserfreiem Ammoniak 109; unsymmetr. — 113.
- Dibromohexammin- μ -nitro-ol-dikobaltisalze, Werner-Welti 375, 128.
- Di-brom-p-nitrobenzaldehydesoxybenzoin $C_{21}H_{15}O_3NBr_2$.
- Dichlor-aceton, $C_2H_4OCl_2$.
- -essigsäure, $C_2H_2O_2Cl_2$.
- Dichlorohexammin- μ -amino-nitrodikobaltisalze, Werner 375, 99.
- symmetr. — μ - — -peroxokobaltikobaltisalze, Werner 375, 30, 107.
- unsymmetr. — 32, 111. Spaltg., Einw. von flüss. NH_3 113.
- Dichlorohexammin- μ -nitro-ol-dikobaltisalze, Werner-Bindschedler-Welti 375, 124.
- p, p-Dichlorphenylbenzylacetylen(?), $C_{15}H_{10}Cl_2$.
- Dicinnamylidenacetone, $C_{21}H_{18}O$.
- -ketochlorid, $C_{21}H_{18}Cl_2$.
- Difurfurol-zinntetrachlorid, $C_{10}H_8O_4Cl_4Sn$.
- Diguanid, $C_2H_7N_5$.
- Diguanido-essigsäure, $C_4H_{10}O_2N_5$.
- -oxalsäure, $C_4H_7O_3N_5$.
- Δ^2 -u. Δ^3 -Dihydro- β -naphthoesäuredimethylester, $C_{21}H_{28}O_2$.
- $\Delta^{1,4}$ - — -terephthalsäuredimethylester, $C_{28}H_{44}O_4$.
- Diisonaphthofluorenyl, $C_{34}H_{22}$.
- -äther, $C_{34}H_{22}O$.
- 3, 4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren, $C_{18}H_{18}O_3$.
- 3, 4- — -8- — -5-carbonsäure, $C_{19}H_{18}O_5$.
- 3, 4- — -8-äthoxy-5-vinylphenanthren, $C_{26}H_{20}O_3$.
- p, p- — -benzalacetophenon, $C_{17}H_{16}O_3$.
- p, p- — - — -chlorobromid, $C_{17}H_{16}O_2ClBr$.
- p, p- — - — -dibromid, $C_{17}H_{16}O_2Br_2$.
- Di-p-methoxybenzaldehyd-zinntetrachlorid, $C_{18}H_{16}O_4Cl_4Sn$.

- p, p-Dimethoxydicinnamenyl-bromcarbinolmethyläther, $C_{20}H_{21}O_3Br$.
- p, p- — -chlorcarbinol-dichlorid, $C_{19}H_{19}O_3Cl_3$.
- p, p- — — -methyläther, $C_{20}H_{21}O_3Cl$.
- p, p- — -dichlormethan, $C_{19}H_{18}O_2Cl_2$.
- p, p-Dimethoxyphenyleinnamenyl-bromcarbinol, $C_{17}H_{17}O_3Br$.
- p, p- — — -methyläther, $C_{18}H_{19}O_3Br$.
- p, p- — -chlorcarbinol, $C_{17}H_{17}O_3Cl$.
- p, p- — — -methyläther, $C_{18}H_{19}O_3Cl$.
- p, p- — -dibrommethan, $C_{17}H_{16}O_2Br_2$.
- p, p- — -dichlormethan, $C_{17}H_{16}O_2Cl_2$.
- Dimethyl-amidodibenzalaceton, $C_{19}H_{19}ON$.
- γ - — -aminopropylmethyl-sulfid-N-S-dijodmethylat $C_9H_{21}NJ_2S$.
- γ - — — — -N-monojodmethylat, $C_7H_{18}NJS$.
- γ - — — — -sulfonjodmethylat, $C_7H_{18}O_2NJS$.
- Di-(γ -methylsulfonpropyl)-harnstoff, $C_9H_{20}O_5N_2S_2$.
- Di- γ -methyl-thiopropylsulfoharnstoff, $C_9H_{20}N_2S_2$.
- 2, 2-Dimethyl-cyclohexanon, $C_8H_{14}O$.
- -keten, C_4H_6O .
- — — -Acridin, $C_{21}H_{21}O_2N$.
- — — -Basen, Staudinger-Klever-Kober 374, 1.
- — — -Benzal-benzylamin, $C_{22}H_{25}O_2N$.
- — — — -methylamin, $C_{16}H_{21}O_2N$.
- — — -Isochinolin, $C_{17}H_{19}O_2N$.
- — — - β -Naphthochinolin, $C_{21}H_{21}O_2N$.
- — — -Pyridin, $C_{13}H_{17}O_2N$.
- Dimethyltetra-bromostanneate, Pyridinium- u. Chinoliniumsalz, Pfeiffer 376, 331.
- -chlorostanneate, Pyridinium- u. Chinoliniumsalz, Pfeiffer 376, 329.
- α , α -Dimethyl- β -oxyadipin- β -carbonsäure, $C_9H_{12}O_6$.
- α , α -Dimethyl-pyronsäure, Konstitution, Gomborg-Cone 376, 217.
- α , β - — -styrol, $C_{10}H_{12}$.
- Dinitrodi-p-tolyldisulfonäthan, $C_{16}H_{16}O_8N_2S_2$.
- Dinitrophenyloxytriazolcarbon-säureester, $C_{10}H_7O_6N_5$.
- Dinitroso-dibenzylhydrazin, $C_{14}H_{14}O_2N_4$.
- -hydrazomethan, $C_2H_6O_2N_4$.
- Di-p-oxybenzaldehyd-zinntetrabromid, $C_{14}H_{12}O_4Br_4Sn$.
- Di-p- — -zinntetrachlorid, $C_{14}H_{12}O_4Cl_4Sn$.
- dl-1, 3-Dioxybuttersäure, $C_4H_8O_4$.
- dl-2, 3- — , $C_4H_8O_4$.
- d-1, 3-Dioxyglutarsäure, $C_5H_8O_6$.
- Diphen-oxanthidrol, $C_{18}H_{10}O_2$.
- -säurediäthylindandion, $C_{21}H_{18}O_6$.
- Diphenyl- β , γ -gem.-triazoloisoxazol, $C_{15}H_{10}ON_4$.
- β -1, 2- — -bernsteinsäure-äthylester, $C_{20}H_{22}O_4$.
- 1, 2- — — -ester, synth. Darstellungsmethode, Komnenos 374, 235.
- α -1, 2- — — -methylester, $C_{18}H_{18}O_4$.
- 2, 6- — -2^h-hexen-4-on-1-carbonsäure, $C_{19}H_{18}O_3$.
- 1, 3- — -5-chlorpyrazol-o-carbonsäure, $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$.
- Diphenyltetra-bromostanneate, Pyridinium- u. Chinoliniumsalz, Pfeiffer 376, 338.
- -chlorostanneate, Pyridinium- u. Chinoliniumsalz, Pfeiffer 376, 337.
- 1, 3-Diphenylpyrazolon-o-carbonsäure, $C_{16}H_{12}ON_2$.
- Dipropyltetra-bromostanneate, Pyridiniumsalz, Pfeiffer 376, 336.
- -chlorostanneate, Pyridiniumsalz, Pfeiffer 376, 335.
- Di-salicyl-amid-zinntetrachlorid, $C_{14}H_{14}O_4N_2Cl_4Sn$.
- Di- — -säuremethylester-zinntetrabromid, $C_{16}H_{16}O_6Br_4Sn$.
- sym. Di-(γ -methylsulfonpropyl)-sulfoharnstoff, $C_9H_{20}O_4N_2S_2$.

Di-o-tolylessigsäurediazo- β -naphthol, $C_{30}H_{28}O_4N_4$.

Di-o- β -disulfosäure-(2, 3, 6)
 $C_{36}H_{28}O_{16}N_4S_4$.

Di-o- β -sulfosäure-(2, 6),
 $C_{36}H_{28}O_{10}N_4S_2$.

Di-p-tolyl-disulfoxyäthan,
 $C_{16}H_{18}O_2S_2$.

Di-p- β -dithioäthan, $C_{16}H_{18}S_2$.

Di-p- β -dijodid, $C_{16}H_{18}J_2S_2$.

Di-p- β -tetra-bromid,
 $C_{16}H_{18}Br_4S_2$.

Di-p- β -jodid, $C_{16}H_{18}J_4S_2$.

Di-o-tolylsäureesterzinn-tetra-chlorid, $C_{20}H_{24}O_4Cl_4Sn$.

Di-p-tolylsulfon-äthan, $C_{16}H_{18}O_4S_2$.

Di-p- β -phenylmethan,
 $C_{21}H_{20}O_4S_2$.

Di-p-tolylsulfoxyäthan-tetra-bromid, $C_{16}H_{18}O_2Br_4S_2$.

Dizimtaldehyd-zinntetra-bromid,
 $C_{18}H_{16}O_2Br_4Sn$.

—-zinntetrachlorid,
 $C_{18}H_{16}O_2Cl_4Sn$.

Dizimtamid-zinntetrachlorid,
 $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_4Sn$.

Dizimtsäure-esterzinntetrachlorid,
 $C_{22}H_{24}O_4Cl_4Sn$.

—-zinntetrachlorid,
 $C_{18}H_{16}O_4Cl_4Sn$.

Doppelbindungen, spez. Verh. d. verschiedenartigen — gegen Ozon, Harries 374, 303.

Doppelsalze, Beitrag zur Theorie der —, Pfeiffer 376, 310.

Drehvermögen, Einfl. d. Konstitution auf das — opt. akt. Subst., Rupe 373, 121.

E.

Elaidinsäureozonid, $C_{18}H_{34}O_6$.

Elektrisch heizbare Trichter, Siede-apparate usw., Thiele 376, 283.

d-Erythro-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure, $C_5H_{10}O_5$.

l-—1, 3, 4-—, $C_5H_{10}O_5$.

l-—1, 4-dioxyvalerolacton,
 $C_5H_8O_4$.

F.

Formazyl- α -methylacrylsäure,
 $C_{17}H_{16}O_2N_4$.

Formoguanamin, $C_9H_5N_5$.

Formose, Einw. v. Natronlauge,
Nef 376, 106.

G.

β -d-Galaktometa-saccharin,
 $C_8H_{10}O_5$.

α -d-—saccharonsäure, $C_8H_{10}H_7$.

β -d-—, $C_8H_8O_6$.

d-Galaktose, $C_6H_{12}O_6$.

d-Glucose, $C_6H_{12}O_6$.

Glutaconsäureester, $C_9H_{11}O_4$.

Glutaconsäureester-mesityl-hydrazon, $C_{18}H_{24}O_4N_2$.

Glutaconsäureester-p-nitrophenyl-hydrazon, $C_{15}H_{17}O_6N_3$.

Glutaconsäureester-o-phenetyl-hydrazon, $C_{17}H_{22}O_5N_2$.

—-phenylhydrazon, $C_{15}H_{18}O_4N_2$.

—-as-m xyllylhydrazon,
 $C_{17}H_{22}O_4N_2$.

Glycin-dl-serin-anhydrid,
 $C_8H_8O_3N_2$.

Glycyl-l-asparaginsäure,
 $C_6H_{10}O_6N_2$.

—-asparagyl-diglycin,
 $C_{10}H_{16}O_7N_4$.

—-dl-serin, $C_6H_{10}O_4N_2$.

1, 2-Glykole, Darst. aus d. Nitrosochloriden semicycl. Kohlenwasserstoffe, Wallach 374, 217.

Glykylaldehyd, $C_2H_4O_2$.

Glyoxylsäure, $C_2H_4O_4$.

Gurjunbalsamöl (ostind. Copaivabalsamöl), Deussen 374, 105; phys. Konstanten 105.

α - u. β -Gurjunen, Deussen 374, 108, Einw. v. Salzsäure 109.

H.

Halochromieerscheinungen, Beitrag zur Theorie der —, Pfeiffer 376, 285.

Hämin, Darst., Oxydat., Willstätter-Asahina 373, 232, 236.

Heptylaldehydperoxyd,
 $C_7H_{14}O_2(O_3)$.

Hexa-bromostanneate, Pyridinium-
u. Chinoliniumsalz, Pfeiffer
376, 322.

— chlorostanneate, Pyridinium-
u. Chinoliniumsalz, Pfeiffer
376, 320.

— jodostanneate, Pyridinium- u.
Chinoliniumsalz, Pfeiffer 376,
323.

trans- — hydroterephthalsäuredi-
menthylester, $C_{23}H_{48}O_4$.

Hexammin- μ -acetato-diol-dikobalti-
bromid aus Hydroxoquoohex-
ammin- μ -peroxo-ol-kobaltiko-
baltesalzen, Werner 375, 140.

— μ - — — — — salze, Werner
375, 114.

— μ -amino-ol-acetato-dikobaltis-
salze, Werner-Fürstenberg
375, 28, 100.

— μ - — — diol-dikobaltisalze, Wer-
ner 375, 23, 91.

— μ - — — ol-peroxokobaltikobalte-
salze, Werner-Grigorieff
375, 28, 104; Reduktion 110.

— hexoltrikobaltisalze, Werner
375, 41, 140.

— μ -ol-dinitrodikobaltisalze,
Werner 375, 130.

— diol- μ -nitrodikobaltisalze,
Werner-Grün-Bindsched-
ler 375, 121.

Hexylenozonid, $C_6H_{12}O_3$.

Hydrazo-malonanilidosäureester,
 $C_{10}H_{11}O_5N_3$.

— methanbichlorhydrat,
 $C_2H_{10}N_2Cl_2$.

α -Hydrindon, C_9H_8O .

Hydro-cinchonin, Drehvermögen,
Rabe 373, 100.

— cinchoninon, Mutarotation,
Rabe 373, 118.

Hydrohaloide von Aldehyden u.
Ketonen, Gomborg-Cone 376,
233.

— von Phenolen, Gomborg-
Cone 376, 236.

Cis-Hydroxoquoediäthylendiamin-
kobaltidithionat, Werner 375,
83.

Hydroxoquoohexammin- μ -peroxo-
ol-kobaltikobaltisalze, Werner
375, 37, 131; Reduktion.

7-Hydroxylpyrazochinazolin,
 $C_{10}H_7ON_3$.

Hydrozimsäurechlorid, C_9H_9OCl .

I.

Indandione, Synth. höherer —,
Freund-Fleischer 373, 291;
Farbreaktionen 333.

Intramolekulare Umlagerungen,
Dimroth 373, 336.

Iso-azotate der Fettreihe, Thiele
376, 239.

— gurjunen, Deussen 374, 110.

Isomerie und Polymorphismus,
Stobbe 374, 237; Theoretisches
257.

Iso-naphtho-fluoren, $C_{17}H_{12}$.

— — — fluorenol, $C_{17}H_{12}O$.

— — — fluorenol, $C_{17}H_{10}O$.

— — — fluorenyl-bromid,
 $C_{17}H_{11}Br$.

— — — — chlorid, $C_{17}H_{11}Cl$.

1- — propylcyclopentan-1,6-diol,
 $C_8H_{16}O_2$.

α -u. β -d- — saccharin, $C_6H_{10}O_5$.

— valeraldehydperoxyd,
 $C_5H_{10}O_2(O_3)$.

K.

Keten-Basen, Darst., Staudin-
ger-Klever-Kober 374, 17.

Ketene, Staudinger-Klever-
Kober 374, 1.

Ketochloride des Dianisalacetons
und Dicinnamylidenacetons,
Straus 374, 40.

Ketone, Additionen an zweifach
 α, β -ungesättigte —, Borsche
375, 161, 175.

— Bindungsart d. Halogenatome
bei den Ketohalogeniden un-
gesättigt. —, Straus 374, 121.

— vom Typus der Benzaldehyd-
benzoine, ihre wechselseitige
Umlag. durch Wärme, Licht u.
andere Agenzien, Stobbe-Wil-
son 374, 237.

Kobaltiake, Konstitution d. mehr-
kernigen —, Werner 375, 1.

Kupferoxydsalze, Verbindungen mit Stickoxyd, Manchot 375, 308.

L.

l-Leucyl-l-asparaginsäure, $C_{10}H_{18}O_5N_2$.

l — glycy-l-asparaginsäure, $C_{12}H_{21}O_6N_3$.

M.

Malonyldiguanid, $C_5H_7O_2N_5$.

Melanochlorid, Darst., Werner 375, 88.

Δ^3 -p-Menthenol, $C_{10}H_{18}O$.

$\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien, $C_{10}H_{16}$.

4,8-Menthadiol, $C_{10}H_{20}O_2$.

Menthylester der Teraphthalsäure und β -Naphthoesäure u. einiger ihrer Reduktionsprodukte, Rupe 373, 121.

3-Mesityl-azoglutaconsäureester-mesitylhydrazon, $C_{27}H_{34}O_4N_4$.

— oxydmonozonid, $C_6H_{10}O_4$.

Meso-1,3-dioxyglutarsäure, $C_5H_6O_6$.

Mesoxaldialdehyd, $C_3H_4O_4$.

Methebenin, $C_{19}H_{21}O_3N$.

Methoxy-hydroisonitrosopinen, $C_{11}H_{19}O_2N$.

— piperonyldesoxybenzoïn, $C_{23}H_{20}O_4$.

3-Methyl-6-anilidopyrazoisocumarazon, $C_{17}H_{13}ON_3$.

3 — 6-äthylimidopyrazoisocumarazon, $C_{13}H_{13}ON_3$.

— benzylhydrazin, $C_8H_{12}N_2$.

3 — 4-brompyrazoisocumarazon, $C_{11}H_7O_2N_2Br$.

3 — 7-chlorpyrazochinazolin, $C_{11}H_8N_3Cl$.

3 — 4,7-dichlorpyrazochinazolin, $C_{11}H_7N_3Cl_2$.

Methylenbisnitrobenzylhydrazin, $C_{15}H_{18}O_2N_6$.

Methyl-heptenonozonid, $C_8H_{14}O_4$.

3 — 6-hydrazidopyrazoisocumarazon $C_{11}H_{10}ON_4$.

— hydrazin, CH_2N_2 .

3 — 4-jodpyrazoisocumarazon, $C_{11}H_7O_2N_2J$.

β -Methyl- α -nitroso- α -benzylhydrazin, $C_8H_{11}ON_3$.

3 — 7-oxäthylpyrazochinazolin, $C_{13}H_{13}ON_3$.

Methylpenta-bromostannate, Pyridinium- und Chinoliniumsalz, Pfeiffer 376, 326.

— chlorostannate, Pyridinium- u. Chinoliniumsalz, Pfeiffer 376, 324.

— jodostannate, Versuch zur Darstellung, Pfeiffer 376, 328.

3-Methyl-7-oxypyrazochinazolin, $C_{11}H_9ON_3$.

3 — 6-phenylhydrazidopyrazoisocumarazon, $C_{17}H_{14}ON_4$.

3 — pyrazoisocumarazon, $C_{11}H_8O_2N_2$.

3 — — 4-carbonsäure, $C_{12}H_8O_4N_2$.

β u. α — styrol, C_9H_{10} .

— sulfon-propionsäure, $C_4H_8O_4S$.

γ — sulfonpropyl-phenylsulfon-

harnstoff, $C_{11}H_{16}O_2N_2S_2$.

γ — — rhodanid, $C_6H_5O_2NS_2$.

γ — — sulfonharnstoff,

$C_5H_{12}O_2N_2S_2$.

β — thiokodid, $C_{19}H_{23}O_2NS$.

d1-Milchsäure $C_3H_5O_3$.

Morphothebain, $C_{15}H_{19}O_3N$.

N.

2,3; 1,8- u. 1,2-Naphtthdiäthylindandion, $C_{17}H_{16}O_2$.

β -Naphthoesäuredimenthylester, $C_{21}H_{26}O_2$.

β u. α -Naphthylidiäthylelessigsäure $C_{17}H_{18}O_3$.

Natrium-benzylisoazotat,

$C_7H_7ON_2Na$.

— methylisoazotat, CH_3ON_2Na .

Nitratoaquohexammin- μ -amino-ol-dikobalti-nitrat, Darst., Einw. v. flüss. Ammoniak, Werner-Malmgren 375, 94.

— μ — ol — salze, Werner 375, 24, 93.

o-Nitro-benzaldeoxybenzoïne, $C_{21}H_{15}O_3N$.

o — benzamaron, $C_{86}H_{27}O_4N$.

1-p- Nitro -phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester,
 $C_{10}H_8O_5N_3$.

Nitroso-benzylhydrazin,
 $C_7H_9O_3N_3$.

--hydrazine der Fettreihe,
 Thiele 376, 239.

--hydrazomethan, $C_2H_7ON_3$.

--dibenzylhydrazin, $C_{14}H_{15}ON_3$.

--methylhydrazin, CH_5ON_3 .

--phenylhydrazin, $C_6H_7ON_3$.

Nonylaldehydperoxyd,
 $C_9H_{19}O_2(O_8)$.

O.

Octammin- μ -amino-ol-dikobaltisalze u. die von ihnen abgeleiteten Verbindungsreihen,
 Werner 375, 9, 44.

-- μ --nitrodikobaltisalze, Darst. aus Octammin- μ -aminoperoxokobaltikobaltenitrat, aus Chlor-aquooctammin- μ -aminodikobaltichlorid, u. aus Octammin- μ -amino-ol-dikobaltichlorid, Werner 375, 54; Pyridinverbindg. des Nitrats 56.

-- μ --peroxokobaltikobaltisalze, Konstitutionsbestimmung, Darst., Werner 375, 15, 61.

-- μ -diaminodikobaltisalze, Werner 375, 23, 87.

--dioldikobaltisalze, Werner 375, 21, 78.

Octylaldehydperoxyd, $C_8H_{16}O_2(O_8)$.

Ölsäure-ozonid, $C_{18}H_{34}O_5$.

--perozonid, $C_{18}H_{34}O_6$.

--überperozonid, $C_{18}H_{34}O_7$.

Olefine, Ozonderivate, Harries-Haefluer 374, 330.

Oxalyldiguanid, $C_4H_5O_2N_5$.

Oximidovinylchinuklidin, Drehvermög., Rabe 373, 119.

Oxy-äthanol, $C_19H_{18}O_4$.

--butyrolacton, $C_4H_6O_3$.

α --camphensäure, $C_{10}H_{16}O_5$.

α --cyclopentancarbonsäure,
 $C_6H_{10}O_8$.

--(4)-hexahydro-p-acetyltoluol,
 $C_9H_{16}O_2$.

--ketone, Darst. aus d. Nitroschloriden semicycl. Kohlenwasserstoffe, Wallach 374, 217.

Oxy-methebenol, $C_{18}H_{18}O_4$.

3--muconsäuremonolacton,
 $C_6H_4O_4$.

β --propionacetal, $C_7H_{16}O_3$.

--triazol, $C_3H_3ON_3$.

--carbonsäure-amid,
 $C_3H_4O_2N_4$.

--ester, $C_5H_7O_3N_3$.

--triazole, Dimroth 373, 336.

Ozon, Einw. auf organ. Verbindgn., (2. Abh.), Harries 374, 288; Darst. 309.

P.

Pinakolinumlagerung cycl. Verbindgn., Meerwein-Unkel 376, 152.

Phenanthren-chinondiäthylindandion, $C_{21}H_{16}O_4$.

--diäthylindandion, $C_{21}H_{18}O_2$.

--säure, $C_{21}H_{20}O_3$.

3-o-Phenetylazoglutaconsäure-ester-o-phenethylhydrazon,
 $C_{25}H_{30}O_5N_4$.

3-Phenyl-7-amidopyrazochinazolin, $C_{16}H_{12}N_4$.

--p-anisyl- β , γ -gem triazoloisoxazol, $C_{16}H_{12}O_3N_4$.

1--5-benzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester, $C_{19}H_{16}O_3N_4$.

β -- α -benzoyl- γ -cinnammoyl-buttersäureäthylester, $C_{28}H_{28}O_4$.

--benzyl-aminopivalinsäure,
 $C_{18}H_{21}O_2N$.

--styryl-R-hexenoncarbon-säureäthylester, $C_{30}H_{28}O_3$.

--1-buten-2, $C_{10}H_{12}$.

3--4-chlor-6-chlorimidopyrazo-cumarazon, $C_{16}H_9ON_8Cl_2$.

3--7--pyrazochinazolin,
 $C_{16}H_{10}N_8Cl$.

2--3-cinnammoylpropan,
 $C_{20}H_{18}O_5$.

2--3--1,1-dicarbonsäuredi-äthylester, $C_{24}H_{26}O_6$.

3--4,7-dichlorpyrazochinazolin,
 $C_{16}H_9N_8Cl_2$.

3--5-p-dimethylamidostyryl- Δ^5 (6)-hexen-1-on-carbonsäure-äthylester, $C_{25}H_{27}O_3N$.

--essigsäure, $C_8H_8O_2$.

--äthylester, $C_{10}H_{12}O_2$.

Phenanthren-guanamin, $C_9H_9N_5$.
 3- — -5-p-methoxystyryl-R-hexan-
 -5-ol-1-on-2-carbonsäureäthyl-
 ester, $C_{24}H_{28}O_5$.

— methyl-aminopivalinsäure,
 $C_{13}H_{17}O_2N$.

1- — -3- — -4 brompyrazol-o-car-
 bonsäure, $C_{11}H_9O_2N_2Br$.

1- — -3- — -4-carboxyl-5-chlor-
 pyrazol-o-carbonsäure,
 $C_{12}H_9O_4N_2Cl$.

— — -5-chlorpyrazol-p-carbon-
 säure, $C_{11}H_9O_2N_2Cl$.

1- — -5- — -3- — -o- — ,
 $C_{11}H_9O_4N_2Cl$.

1- — -3- — -5-pyrazolon-o-(p-, m-)
 carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_3N_2$.

1- — -3- — -5- — -p- u. -m- — ,
 $C_{11}H_{10}O_3N_2$.

1- — -5- — -3- — -o- — , $C_{11}H_{10}O_3N_2$.
 — -1-penten-2, $C_{11}H_{14}$.

3- — -5- ω -phenylbutadienyl- $\Delta^{5(6)}$ -
 cyclohexen-1-on-2-carbonsäure-
 äthylester, $C_{25}H_{24}O_3$.

3- — -5- ω - — -R-hexan-5-ol-1-on-2-
 carbonsäureäthylester, $C_{25}H_{26}O_4$.

3- — -pyrazoisocumarazon,
 $C_{16}H_{10}O_2N_2$.

1- — -5- u. -3-pyrazolon-o-carbon-
 säuren, Anhydride, Michaelis
373, 129.

3- — -7-oxäthylpyrazochinazolin,
 $C_{18}H_{16}ON_3$.

3- — -7-oxypyrazochinazolin,
 $C_{16}H_{11}ON_3$.

3- — -5-styryl- $\Delta^{5(6)}$ -cyclohexen-1-
 on, $C_{20}H_{18}O$.

3- — -5- — -R-hexan-5-ol-1-on-2-
 carbonsäureäthylester, $C_{23}H_{24}O_4$.

3- — -5- — - $\Delta^{5(6)}$ -cyclohexen-1-on-
 2-carbonsäureäthylester,
 $C_{23}H_{22}O_3$.

3- — -5-methoxystyryl- $\Delta^{5(6)}$ -cyclo-
 hexen-1-on-2-carbonsäureäthyl-
 ester, $C_{24}H_{24}O_4$.

Phoron, $C_9H_{14}O$.

γ -Phthalimidopropylmethylsulfid,
 $C_{12}H_{13}O_2NS$.

Phylloporphyrin, Oxydat., Willstät-
 tter-Asahina **373, 229, 233.**

Phytochlorin, Oxydat., Willstät-
 tter-Asahina **373, 238.**

Phäophorbin, Oxydat., Willstät-
 tter-Asahina **373, 238.**

Pikrinsäure, $C_6H_5O_7N_9$.

Pinennitrolbenzylamin, Deussen
374, 117.

Piperonylidendesoxybenzoine,
 $C_{22}H_{16}O_3$.

Polypeptide, Synth., XXXII,
 Fischer **375, 181.**

Pyrroporphyrin, Oxydat., Will-
 stätter-Asahina **373, 237.**

R.

Reten-chinondiäthylindandion,
 $C_{25}H_{24}O_4$.

— diäthylindandion, $C_{25}H_{26}O_2$.

Rhodo-phyllin, Oxydat., Will-
 stätter-Asahina **373, 238.**

— porphyrin, Oxydat., Will-
 stätter-Asahina **373, 238.**

S.

α -d Saccharin, $C_6H_{10}O_5$.

— -säuren aus l-Arabinose, Nef
376, 16 ff.

C_3, C_4 — — — aus l-Xylose, Nef
376, 44, aus d-Galaktose 61.

Säurechloride der Dreikohlenstoff-
 reihe, Einw. auf Kohlenwasser-
 stoffe (Darst. höherer Indan-
 dione) Freund-Fleischer **373,**
292.

Serin, $C_3H_7O_3N$.

Sesquiterpene (4. Abb.), Deussen
374, 105.

Stickoxyd, Verbindgn. mit Kupfer-
 oxydsalzen, Manchot **375, 308.**

Styrol, C_8H_8 .

Styrole, Verbrennungswärmen,
 Auwers-Roth-Eisenlohr
373, 267.

Sulfato-octamin- μ -aminodikobal-
 tische, Darst. aus Octamin-
 μ -amino-ol-salzen, Werner **375**
13, 51.

Sulfato - tetraäthylendiamin - μ -amino-oldikobaltisalze, Werner 375, 77.

Sulfoxyde, bas. Eig. der — u. ihre Tautomerie. Fromm-Raiziss 374, 90.

Succinyldiguamid, $C_6H_9O_2N_5$.

T.

Tartronamidamyläther, $C_8H_{16}O_3N_2$.

Terpene, $C_{10}H_{16}$.

Terpene u. äther. Öle (Abh. 102), Wallach 374, 217.

Terephthalsäuredimenthylester, $C_{28}H_{42}O_4$.

4,8-Terpin vgl. bei 4,8-Menthandiol.

Terpinenfrage, Bemerkungen zur —, Wallach 374, 224.

Tetraäthylendiamin- μ -amino-oldikobaltisalze, Werner 375, 18, 76.

— μ -peroxokobaltikobaltisalze, Werner 375, 18, 70.

— μ -ammoniumperoxodikobaltisalze, Werner 375, 18, 72.

— diol-dikobaltisalze, Werner 375, 21, 83.

— μ -iminperoxokobaltikobaltisalze, Werner 375, 18, 74.

Tetra-bromohexammin- μ -aminodikobaltisalze, Werner 375, 26, 97.

— chlorohexammin- μ -aminodikobaltisalze, Werner 375, 96.

Δ^3 . — hydro-p-acetyltoluol, $C_9H_{14}O$.

— — β -naphtoesäuredimenthylester, $C_{21}H_{30}O_2$.

Δ^1 u. Δ^2 -trans- — — terephthalsäuredimenthylester, $C_{26}H_{46}O_4$.

Δ^1 . — — p-toluylsäureester, $C_{10}H_{16}O_2$.

— — vinylsulfäthylmorphenol-methyläther, $C_{19}H_{20}O_3S$.

— methoxyphenanthren, $C_{18}H_{18}O_4$.

— nitrodi-p-tolyldisulfonäthan, $C_{16}H_{14}O_{12}N_4S_2$.

Thebenin, $C_{18}H_{19}O_3N$.

Thermochem. Untersuchungen, Auwers-Roth 373, 239.

Thio-ammelin, $C_3H_5N_5S$.

γ - — carbimidopropylmethylsulfon s. b. Cheirolin.

d-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure, $C_5H_{10}O_5$.

Toluyl-säuren, $C_8H_8O_2$.

1-o- — -5-o-toluolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester, $C_{21}H_{20}O_3N_4$.

o-Tolyl-chlorpyrazol, $C_{10}H_9N_2Cl$.

1-o- — -3,4-dimethyl-5-chlorpyrazol, $C_{12}H_{13}N_2Cl$.

1-o- — -3,4- — -5-pyrazolon, $C_{12}H_{14}ON_2$.

p- — mercaptal des Benzaldehyds, $C_{21}H_{20}S_2$.

p- — — des Acetons, $C_{13}H_{20}S_2$.

1-o- — -3-phenyl-5-chlorpyrazol, $C_{16}H_{13}N_2Cl$.

1-o- — -3- — -5-pyrazolon, $C_{16}H_{14}ON_2$.

o- — pyrazolon, $C_{10}H_{10}ON_2$.

p- — sulfon-p-tolyldisulfoxyäthan, $C_{16}H_{18}O_3S_2$.

3-o-Tolyolazoglutacononsäureester-o-tolulylhydrazon, $C_{23}H_{26}O_4N_4$.

Trichloro-aquohexammin- μ -aminodikobaltisalze, Werner 375, 96.

— nitratohexammin- μ -aminodikobaltinitrat, Werner 375, 97.

3,4,8-Trimethoxyphenanthren, $C_{18}H_{16}O_5$.

— amin, $C_{17}H_{17}O_3N$.

— carbonsäure, $C_{18}H_{16}O_5$.

2,4,5-Trimethyl-isatin, $C_{11}H_{11}O_2N$.

2,4,5- — — phenylhydrazon, $C_{17}H_{17}ON_3$.

— styrol, $C_{11}H_{14}$.

Triphenylmethyl, $C_{19}H_{15}$.

Triphenylo-tribromostanneat, Pfeiffer 376, 342.

— trichlorostanneat, Pfeiffer 376, 340.

V.

Verbrennungscalorimeter, Eichung u. Arbeitsweise, Roth 373, 249.

Verbrennungswärme, Beziehungen zw. Konstitution und — ungesättigt. Verbindgn., Auwers-Roth 373, 239.

— von Terpenen und Styrolen, Auwers-Roth-Eisenlohr, 373, 267.

Vorlesungsversuche, die ein Sieden in wäßriger Lösung erfordern, Thiele 376, 284.

X.

l-Xylose, $C_5H_{10}O_5$.

as-m-Xylyl-azoglutacononsäure-ester-m-xylylhydrazon,
 $C_{25}H_{80}O_4N_4$.

1-m-Xylyl-5-m-xylylazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester,
 $C_{28}H_{24}O_3N_4$.

Z.

Zinnhalogenide, Additionsprodukte von —n an Carbonylverbindungen, Pfeiffer 376, 285.

Zuckerarten, Verh. geg. Ätzalkalien, Nef 376, 1; Verh. geg. Säuren 117.

Zuckergruppe, Dissoziationsvorgänge, II. Abh., Nef 376, 1.

Zuckerkondensation, Nef 376, 109.

Formelregister.

C₁-Gruppe.

CH₂N₂ Diazomethan aus Methylisozotat, Thiele 376, 253.
CH₅N₂ Methylhydrazin, Darst., Thiele 376, 242.

1 III

CH₅ON₂ Nitrosomethylhydrazin, Thiele 376, 246.

1 IV

CH₃ON₂Na Natriummethylisozotat, Darst., Eig., Thiele 376, 252;
 Verh. b. Erhitzen 253; Reduktion, Oxydat. 254.

C₂-Gruppe.

C₂H₄O₂ Glykolylaldehyd, Einw. v. Natronlauge, Nef 376, 40.
C₂H₄O₄ Glyoxylsäure, Reakt. mit Anilin, Heller 375, 286.
C₂H₆O Äthylalkohol, Oxydat. durch Ozon, Harries 374, 315.
C₂H₆O₂ Äthylhydroperoxyd, Harries 374, 316.
C₂H₇N₅ Diguanid und Derivate, Rackmann 376, 163; Darst. 169; Salze 172; Einw. von CS₂ 179.

2 III

C₂H₂O₂Cl₂ Dichloressigsäure, Einw. auf Anilin und Homologe, Heller 375, 261.
C₂H₃ON₃ Oxytriazol, Darst., Dimroth 373, 352; Dibenzoxyverbindung 353.
C₂H₆O₂N₄ Dinitrosohydrazomethan, Thiele 376, 259.
C₂H₇ON₃ Nitrosohydrazomethan, Thiele 376, 257.
C₂H₁₀N₂Cl₂ Hydrazomethanbichlorhydrat aus Nitrosomethylhydrazin, Thiele 376, 258.

C₃-Gruppe.

C₃H₄O₄ Mesoxaldialdehyd, Bildg. aus Phorondiozonid, Harries-Türk 374, 350; aus Dibenzoalaceton 351; Tris-p-nitrophenylhydrazon 350; Bis-p-nitrophenylhydrazon (?) 352.

$C_3H_5N_3$	Formoguanamin (1,3-Diaminotriazin), Rackmann 376, 180.
$C_3H_5O_3$	dl-Milchsäure, Brucinsalz, Nef 376, 31.
$C_3H_6O_4$	Propylenoxozonid, Harries-Haeffner 374, 335.

 3III

$C_3H_4OCl_2$	Dichloracetone, asym., Verb. g. aromat. Basen, Heller 375, 287.
$C_3H_4O_2N_4$	Diazomalonomid, Darst. aus Oxytriazolcarbonsäureamid, Dimroth 373, 358; aus Aminomalonomid 360. Oxytriazolcarbonsäureamid, Darst., Dimroth 373, 356; Isomerisation zu Diazomalonomid 358; Umlagerungsgeschwindigkeit 359.
$C_3H_5ON_5$	Ammelin, Synth. aus Diguanid u. Kohlensäureester, Rackmann 376, 179.
$C_3H_7O_3N$	Serin, Dipeptide, Fischer-Roesner 375, 199.

 C₄-Gruppe.

C_4H_6O	Dimethylketen, Darst., Staudinger-Klever-Kober 374, 16; Verb. g. Chinolinbasen 18; g. Schiffsche Basen 25. Dimethylketen-Chinolin, Staudinger-Klever-Kober 374, 18. Säure des Dimethylketen-Chinolins, Staudinger-Klever-Kober 374, 19; Methyl- u. Äthylester, Anilid 21.
$C_4H_6O_3$	dl-1-Oxybutyrolacton, Nef 376, 33; Oxydat. zu dl-Äpfelsäure 34. dl-2- —, Nef 376, 35. d-1- —, Nef 376, 37; Oxydation zu d-Äpfelsäure 38. l-1- —, Nef 376, 39.
$C_4H_8O_4$	dl-1, 3-Dioxybuttersäure, Brucinsalz, Nef 376, 31, 61; Phenylhydrazid 32; Spaltg. in d. opt. Komponenten 36.
$C_4H_8O_4$	dl-2, 3-Dioxybuttersäure, Phenylhydrazid, Oxydat. zu dl-Äpfelsäure, Nef 376, 35. d-1, 3- —, Nef 376, 36; Brucinsalz 37. l-1, 3- — 40.

 4III

$C_4H_5O_2N_5$	Oxalyldiguanid, Rackmann 376, 174.
$C_4H_5O_3N_3$	Diazomalonominsäuremethylester, Darst., Dimroth 373, 354.
$C_4H_5N_5S$	Thioammelin, Synth., Rackmann 376, 179.
$C_4H_7O_4N$	Asparaginsäure, Derivate der —, Fischer-Fiedler 375, 181.
$C_4H_8O_4S$	Methylsulfonpropionsäure, Schneider 375, 234.
$C_4H_{10}O_2N_5$	Diguanidoessigsäure, Rackmann 376, 182; Salze.
$C_4H_{11}NS$	γ-Aminopropylmethylsulfid, Schneider 375, 246; Salze 247; Einw. von Jodmethyl 248; Addition an Cheirolin 250; Oxydat. 251.

4 IV

- $C_4H_9O_2BrS$ γ -Brompropylmethylsulfon, Schneider 375, 239.
 $C_4H_{11}O_2NS$ γ -Aminopropylmethylsulfon, Darst. aus Cheirolin, Schneider 375, 227; Salze 228; Methylierung 229; N-Benzoylverbindg. 231; Reaktionen 232 ff.; Synthese 243, 251; Überf. in Cheirolin 252.

 C_5 -Gruppe.

- $C_5H_8O_4$ Diacetylcarbonsäure, Harries-Kircher 374, 353.
 $C_5H_8O_4$ l-Erythro-1, 4-dioxyvalerolacton, Nef 376, 25; Oxydation 30;
 d-Verbindung, Oxydation 49.
 d-Threo-1, 4-dioxyvalerolacton, Nef 376, 20; Oxydat. 22.
 l-Verbindung aus l-Xylose 51.
 $C_5H_8O_6$ d-1, 3-Dioxyglutarsäure, Nef 376, 22.
 $C_5H_8O_6$ Meso-1, 3-dioxyglutarsäure, Nef 376, 30, 48.
 $C_5H_{10}O_6$ l-Arabinose, Einw. v. Natriumhydroxyd, Nef 376, 11.
 d-Erythro-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure aus l-Xylose, Brucinsalz, Nef 376, 46; Phenylhydrazid 48.
 l-Erythro-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure aus l-Arabinose, Nef 376, 25; Phenylhydrazid 28; Lacton 25.
 d-Threo-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure, aus l-Arabinose, Nef 376, 17; Chininsalz 18; Lacton 20; Na-Salz 20; Phenylhydrazid 21;
 l-Verbindg. aus l-Xylose, Brucinsalz 46; Phenylhydrazid 50; Racem. Hydrazid 51.
 l-Xylose, Einw. v. Natronlauge, Nef 376, 42.

5 III

- $C_5H_7O_2N_5$ Malonyldiguanid (2-Guanido-4,6-dioxypyrimidin), Rackmann 376, 176; Salze 177.
 $C_5H_7O_3N_5$ Diazomalonaminsäureäthylester, Umwandlung in Oxytriazolcarbonsäureester, Dimroth 373, 355.
 Oxytriazolcarbonsäureester, Dimroth 373, 352.
 Umlagerungsgeschwindigkeit zu Diazomalonaminsäureester 354.
 $C_5H_8O_3N_2$ Glycin-dl-serinanhidrid, Fischer-Roesner 375, 202.
 $C_5H_{10}O_2(O_3)$ Isovaleraldehydperoxyd, Harries-Koetschau 374, 327.
 $C_5H_{10}O_4N_2$ Glycyl-dl-serin, Fischer-Roesner 375, 201; Anhydrid 202.

5 IV

- $C_5H_8O_4NCl$ Chloracetylserin, Fischer-Roesner 375, 200.
 $C_5H_8O_2NS_2$ Cheirolin (γ -Thiocarbimidopropylmethylsulfon), Aufbau u. Abbau, Schneider 375, 207; Gewinnung aus den Samen v. Cheiranthus cheiri u. v. Erysimum arkansanum 220; Eig. 223; Verseifg. 225; Entschwefelung 236; Sulfoharnstoffderivate 237.

- $C_5H_9O_2NS_2$ γ -Methylsulfonpropylrhodanid, Synth., Versuche zur Umlagerung, Schneider 375, 239.
 $C_5H_{12}O_2N_2S_2$ γ -Methylsulfonpropylsulfoharnstoff, Schneider 375, 237.

C₆-Gruppe.

- $C_6H_4O_4$ 3-Oxymuconsäuremonolacton aus den isom. d-1, 3, 4-Trioxadipinsäuren, Nef 376, 87, 104, 106.
 $C_6H_8O_6$ β -D-Dextrometasaccharonsäurelacton, Nef 376, 102.
 $C_6H_{10}O_3$ β -D-Galaktometasaccharonsäure, Nef 376, 83.
 Acetessigester, Addition an Dibenzalacetone, Borsche 375, 161; an Benzalanisalacetone 175; Dianisalacetone 176; Dimethylamidodibenzalacetone 177; Tetramethyl-p, p'-diamidodibenzalacetone 179; Benzalcinnammalacetone 179; Dicinnammalacetone 180.
 α -Oxy cyclopentancarbonsäure, Darst., Meerwein Unkel 376, 156; Methylester 157.
 $C_6H_{10}O_4$ Mesityloxydmonozonid, Harries-Türk 374, 340; Zersetzung mit Wasser u. beim Erhitzen 341.
 $C_6H_{10}O_5$ β -D-Galaktometasaccharin, Nef 376, 65, 75; Brucinsalz 70, 75; Strychninsalz 76; Chininsalz 77; Phenylhydrazid 78.
 α -d- —, Nef 376, 72; Phenylhydrazid, Brucinsalz 73; Chinin-, Strychnin-, Bariumsals 74; Umwandlung in die β -Verbindung 78.
 $C_6H_{10}O_5$ β -D-Dextrometasaccharin aus d-Glucose, Nef 376, 90, 96; Ca-Salz 95; Phenylhydrazid, Brucinsalz 96; Strychnin- u. Chininsalz 97; Oxydat. 101.
 α -d- —, 90, 97; Brucin-, Strychnin- u. Chininsalz 98; Oxydat. 101; Phenylhydrazid 99.
 α - u. β -D-Isosaccharin aus d-Galaktose, Nef 376, 64, 71; Brucinsalz 71; Phenylhydrazid 72.
 α -d-Saccharin, Nef 376, 99; Derivate 100.
 $C_6H_{10}O_7$ α -d-Dextrometasaccharonsäure, Nef 376, 104.
 α -d-Galaktometasaccharonsäure, Nef 376, 83; Überf. in 3-Oxymuconsäuremonolacton 87.
 $C_6H_{12}O_2$ Diäthyllessigsäure, Freund-Fleischer 373, 333, Anilid 333.
 $C_6H_{12}O_3$ Hexylenozonid, Harries-Haefner 374, 331.
 $C_6H_{12}O_5$ d-Glucose, Einw. v. Natriumhydroxyd, Nef 376, 89.
 $C_6H_{12}O_6$ d-Galaktose, Einw. v. Natronlauge, Nef 376, 52.

6 III

- $C_6H_5O_7N_3$ Pikrinsäure, Einw. von Chlorwasserstoff, Gelbfärbung an der Luft, Stepanow 373, 219.
 $C_6H_7ON_3$ Nitrosophenylhydrazin, Bamberger-Hauser 375, 316; Darst., Reaktionen 317; Cu-Verbindg. 320; Einw. v. Eisessig 323; Einw. v. Kupferoxydammoniak 326; von Alkalien 327; Konst. 330; Thiele-Sieglitz 375, 334; Konst., Benzoylverbindg. 334.

- $C_6H_9O_2N_5$ Succinyldiguanid, Rackmann 376, 177; Salze 178.
 $C_6H_{10}O_3N_2$ Alanylserinanhydrid, inakt., Fischer-Roesner 375, 205.
 $C_6H_{10}O_5N_2$ Glycyl-l-asparaginsäure, Darst., Eig., Fischer-Fiedler 375, 185.
 $C_6H_{12}O_4N_2$ Alanylserin, inakt., Fischer-Roesner 375, 204; Anhydrid 203.

6IV

- $C_6H_8O_5NCl$ Chloracetyl-l-asparaginsäure, Darst., Eig., Fischer-Fiedler 375, 182.
 $C_6H_{10}O_4NBBr$ α -Brompropionylserin, Fischer-Roesner 375, 203.

 C_7 -Gruppe.

- $C_7H_8O_2$ Dimethylpyron, Salze, Gomberg-Cone 376, 224.
 $C_7H_{14}O_2(O_3)$ Heptylaldehydperoxyd Harries-Koetschau 374, 321.
 $C_7H_{16}O_3$ β -Oxypropionacetal, Oxydat. durch Ozon, Harries 374, 319.

7III

- $C_7H_7O_2Br$ p-Oxybenzaldehydhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 235.
 $C_7H_7O_3Br$ Resorcydaldehydhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 235.
 $C_7H_8O_4N_2$ Benzylnitramin, Darst., Eig., Thiele 376, 256; Mercurisalz, Reduktion 257.
 $C_7H_9O_3N_3$ Nitrosobenzylhydrazin, Verh. g. Oxalester, Thiele 376, 249.
 $C_7H_{10}O_4Cl_2$ Diäthylmalonylchlorid, Kondens. mit Benzol, Freund-Fleischer 373, 292, 306 ff.; Kond. mit Cymol 313, mit Naphthalin 316, mit Acenaphthen 322, mit Anthracen 324, mit Phenanthren 327, mit Reten 329, mit Thiophen 330, mit Acetanilid 332.

7IV

- $C_7H_7ON_2Na$ Natriumbenzylisoazotat, Thiele 376, 255.
 $C_7H_9O_3N_3S$ Benzolsulfonnitrosomethylhydrazin, Thiele 376, 249.
 $C_7H_{18}NJS$ γ -sulfid-N-Monojodmethylat, Schneider 375, 249

7V

- $C_7H_{18}O_3NJS$ γ -Dimethylaminopropylmethyl-sulfon-jodmethylat, Schneider 375, 229.

 C_8 -Gruppe.

- C_8H_8 Styrol, Verbrennungswärme, Auwers-Roth-Eisenlohr 373, 282.

8 II

- $C_8H_8O_2$ Phenylelessigsäure, Verbrennungswärme, Auwers-Roth 373, 246.
 o- u. m-Toluylsäure, Verbrennungswärme, Auwers-Roth 373, 246.
- $C_8H_{12}N_2$ Methylbenzylhydrazin, symm., Thiele 376, 265.
- $C_8H_{14}O$ 2,2-Dimethylcyclohexanon, Darst., Meerwein-Unkel 376, 159; Semicarbazon 160; Oxydat. 161.
- $C_8H_{14}O_4$ Methylheptenonozonid, Harries-Türk 374, 344; Spaltung mit Wasser 345.
- $C_8H_{16}O_2$ 1-Isopropyleyclopentan-1,6-diol (Isopropyleyclopentanpinakon), Meerwein-Unkel 376, 157.
- $C_8H_{16}O_2(O_3)$ Octylaldehydperoxyd, Harries-Koetschau 374, 324.

8 III

- $C_8H_5O_3N$ Anthroxansäure, Reduktion, Heller 375, 281.
- $C_8H_9ON_3$ Benzalnitrosomethylhydrazin, Thiele 376, 248, 263.
- $C_8H_9O_2N_3$ Benzoylnitrosomethylhydrazin, Thiele 376, 248.
- $C_8H_9O_2Br$ Anisalaldehydhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 234
- $C_8H_9O_3Br$ Piperonalhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 235.
- $C_8H_9O_3Br$ Vanillinhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 235.
- $C_8H_{11}ON_3$ β -Benzyl- α -nitroso- α -methylhydrazin, Darst., Thiele 376, 262; Oxydat. 263.
- β -Methyl- α -nitroso- α -benzylhydrazin, Thiele 376, 263; Oxydat., Umlagerung 264.
- $C_8H_{16}O_3N_2$ Tartronamidamyläther, Dimroth 373, 359.

8 IV

- $C_8H_{21}NJ_2S$ γ -Dimethylaminopropylmethylsulfid-N-S-Dijodmethylat, Schneider 375, 249.

 C_9 -Gruppe.

- C_9H_{10} β - u. α -Methylstyrol, Verbrennungswärme, Auwers-Roth-Eisenlohr 373, 282, 283.

9 II

- $C_9H_6O_2$ Benzo- γ -pyron, Darst., Salze, Comberg-Cone 376, 228.
- C_9H_8O α -Hydrindon, Darst., Thiele-Wanscheidt 376, 271.
- $C_9H_9N_3$ Phenylguanamin (1-Phenyl-3,5-diaminotriazin), Rackmann 376, 181.
- $C_9H_{12}O_6$ α, α -Dimethyl- β -oxyadipin- β -carbonsäurelacton, Aschan 375, 373; Ag-Salz 372, Reaktionen 373, Spaltung 374.
- $C_9H_{14}O$ Phoron, Ozonisation, Harries-Türk 374, 347.
- Δ^3 -Tetrahydro-p-acetyltoluol, Darst., Eig., Perkin-Wallach 374, 202.
- $C_9H_{14}O_4$ Glutaconsäureester, Einw. v. Diazoniumverbindungen auf —, Henrich 376, 121.

- $C_9H_{16}O_2$ Oxy(4)-hexahydro-p-acetyltoluol, Wallach 374, 220.
 $C_9H_{16}O_3$ Azelainhalbaldehyd, Harries-Franck 374, 361 ff.;
 p-Nitrophenylhydrazon 365, Äthylester 366, Ester-
 acetal 366.
 $C_9H_{18}O_2(O_3)$ Nonylaldehydperoxyd, Harries-Franck 374, 364;
 Harries-Koetschau 325.

 9 III

- C_9H_9OCl Hydrozimtsäurechlorid, Darst., Thiele-Wanscheidt
 376, 271.
 $C_9H_{10}O_2N_2$ Benzyloxamid, Thiele 376, 250.
 $C_9H_{11}OCl$ o-Äthoxybenzylchlorid, Pschorr-Zeidler 373, 76.
 $C_9H_{20}N_2S_2$ Di- γ -methylthiopropylsulfoharnstoff, Schneider 375,
 249.

 9 IV

- $C_9H_{20}O_4N_2S_2$ sym. Di-(γ -methylsulfonpropyl)-sulfoharnstoff, Schnei-
 der 375, 236, 238.
 $C_9H_{20}O_5N_2S_2$ Di-(γ —)harnstoff, Schneider 375, 236.

 C₁₀-Gruppe.

- $C_{10}H_{12}$ β -Äthylstyrol, Verbrennungswärme, Auwers-Roth-
 Eisenlohr 373, 282.
 α, β -Dimethylstyrol, Verbrennungswärme, Auwers-
 Roth-Eisenlohr 373, 283.
 Phenyl-1-buten-2, Verbrennungswärme, Auwers-Roth-
 Eisenlohr 373, 284.
 $C_{10}H_{16}$ $\Delta^3, 8^{(9)}$ -Menthadien, Perkin-Wallach 374, 198, 212.
 Terpene, Verbrennungswärmen, Auwers-Roth-Eisen-
 lohr 373, 267: Camphen 274; Carvenen 273, Dipen-
 ten 271, Fenchon 276, α -Limonen 271, α -Phellandren
 272, d- α -Pinen 273, l- α -Pinen 274, Sabinen 275, Syl-
 vestren 272, α -Terpinen 273.

 10 II

- $C_{10}H_{12}O_2$ Phenylelessigsäureäthylester, Einw. v. Jod u. Na-äthylat,
 bzw. Natriummethylat, Komnenos 374, 236.
 $C_{10}H_{12}O_3$ o-Äthoxyphenylelessigsäure, Pschorr-Zeidler 373, 77.
 $C_{10}H_{14}O_4$ Dehydrocamphensäure, Aschan 375, 365; Salze 367,
 Einw. v. Schwefelsäure 367, Oxydat. 369.
 $C_{10}H_{16}O_2$ Δ' -Tetrahydro-p-toluylsäureester, Perkin-Wallach
 374, 210.
 $C_{10}H_{16}O_4$ Camphensäure (Camphencamphersäure), Aschan 375,
 336; Darst. 350, Salze, Äthylester 353, opt. Aktivi-
 tät 354, sterische Umlag. 358, bildet sich nicht aus
 Camphenylsäure 359, trockn. Destill. d. Ca-Salzes 361,
 Bromierung 362.
 $C_{10}H_{16}O_5$ α -Oxycamphensäure, Aschan 375, 7.

- $C_{10}H_{18}O$ Δ^3 -p-Menthenol(8), Perkin-Wallach 374, 198; Darst.,
Eig. 207, Phenylurethan 208, 211.
 $C_{10}H_{20}O_2$ 4,8-Menthandiol(4,8-Terpin), Wallach 374, 221.

10 III

- $C_{10}H_6O_2N_2$ Pyrazoisocumarazon, Darst., Derivate, Michaelis 373,
141.
 $C_{10}H_8N_2Cl$ 7-Chlorpyrazochinazolin, Michaelis 373, 146.
 $C_{10}H_7ON_3$ 7-Hydroxypyrazochinazolin, Michaelis 373, 146.
 $C_{10}H_7O_6N_5$ Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureester, Dimroth 373,
364; Spaltg. 365.
 $C_{10}H_8O_5N_4$ Diazomalonitrilanilidosäureester, Dimroth 373, 362.
1-p-Nitrophenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester,
Dimroth 373, 362; Umlagerungsgeschwindigk. zu
Diazomalonitrilanilidosäureester 363.
 $C_{10}H_9O_3N_3$ Diazomalonanilidosäureester, Reduktion, Dimroth 373,
361; Spaltg. 362.
 $C_{10}H_9N_2Cl$ o-Tolychlorpyrazol, Michaelis 373, 144.
 $C_{10}H_{10}ON_2$ o-Tolylpyrazolon, Michaelis 373, 142.
 $C_{10}H_{11}ON$ o-Äthoxybenzyleyanid, Pschorr-Zeidler 373, 76.
 $C_{11}H_{11}O_3N_3$ Benzyloxytriazolcarbonsäureester, Darst., Dimroth
373, 366; Umlagerungsgeschwindigk. zu Diazomalon-
esterbenzylamid 367.
Diazomalonesterbenzylamid, Dimroth 373, 367.
Hydrazomalonanilidosäureester, Dimroth 373, 361;
Spaltg. 362.
 $C_{10}H_{15}O_4Br$ α -Bromcamphensäure, Aschan 375, 363.
 $C_{10}H_{16}O_7N_4$ Glycyl-asparagyl diglycin, Fischer-Fiedler 375, 194.
 $C_{10}H_{18}O_5N_2$ l-Leucyl-l-asparaginsäure, Fischer-Fiedler 375, 197.

10 IV

- $C_{10}H_5O_2N_2Br$ 4-Brompyrazoisocumarazon, Michaelis 373, 145.
 $C_{10}H_8O_4Cl_4Sn$ Di-furfurol-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 297.
 $C_{10}H_{14}O_7N_3Cl$ Chloracetyl-asparagyl-diglycin, Fischer-Fiedler 375,
193.
 $C_{10}H_{16}O_5NBr$ d- α -Bromisocapronyl-l-asparaginsäure, Fischer-Fied-
ler 375, 195.

 C_{11} -Gruppe.

- $C_{11}H_{14}$ Phenyl-1-penten-2, Verbrennungswärme, Auwers-
Roth-Eisenlohr 373, 284.
Trimethylstyrol, Verbrennungswärme, Auwers-Roth-
Eisenlohr 373, 283.

11 II

- $C_{11}H_{20}O_3$ Azelainhalbaldehydäthylester, Harries-Franck 374,
366.

11 III

$C_{11}H_7N_8Cl_2$	3-Methyl-4, 7-dichlorpyrazochinazolin, Michaelis 373, 161.
$C_{11}H_5O_2N_2$	Benzo-5-methyl-bis-3-pyrazolon, Michaelis 373, 151, 202; 4-Bromverbindg. 206.
$C_{11}H_8O_2N_2$	3-Methylpyrazoisocumarazon, Darst., Derivate, Michaelis 373, 147; 3 Modifikat. 152; Aufspaltung durch Alkalien 166; Kond. mit Resorcin 201.
$C_{11}H_8N_3Cl$	3-Methyl-7-chlorpyrazochinazolin, Michaelis 373, 160.
$C_{11}H_8O_2N_3$	3-Methyl-7-oxypyrazochinazolin, Michaelis 373, 158.
$C_{11}H_8O_2Br$	β -Naphtholaldehydhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 236.
$C_{11}H_{10}ON_4$	3-Methyl-6-hydrazidopyrazoisocumarazon, Michaelis 373, 164.
$C_{11}H_{10}O_3N_2$	1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-o-carbonsäure, Michaelis 373, 166; Derivate 166 ff.; p- u. m-carbonsäure, Michaelis-Horn 213, Derivate 215 ff. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-p- und m-carbonsäure, Michaelis-Horn 373, 213. 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon-o-carbonsäure, Michaelis 373, 206; Derivate 207.
$C_{11}H_{11}O_2N$	2, 4, 5-Trimethylisatin, Heller 375, 278; Phenylhydrazon 279.
$C_{11}H_{13}O_3N$	Benzylloxaminsäureester, Thiele 376, 249.
$C_{11}H_{19}O_3N$	Methoxyhydroisonitrosopinen, Spaltprod. aus Pinen-nitrosochlorid, Deussen 374, 112; Urethan 114.
$C_{11}H_{19}O_3N$	Acetoxylxim aus Methyl(1)-äthyliden(4)-cyclohexan-nitrosochlorid, Wallach 374, 219.

11 IV

$C_{11}H_7O_2N_2Br$	3-Methyl-4-brompyrazoisocumarazon, Michaelis 373, 156.
$C_{11}H_7O_2N_2J$	3-Methyl-4-jodpyrazoisocumarazon, Michaelis 373, 157.
$C_{11}H_5O_2N_2Cl$	1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol-o-carbonsäure, Michaelis 373, 202, Salze, Äthylester 203. Phenylmethyl-5-chlorpyrazol-p-carbonsäure, Michaelis-Horn 373, 216; m-carbonsäure 218.
$C_{11}H_5O_2N_2Br$	1-Phenyl-3-methyl-4-brompyrazol-o-carbonsäure, 373, 210; Ag-Salz, Äthylester 211.
$C_{11}H_{15}O_8NS$	N-Benzoyl- γ -aminopropylmethylsulfon, Schneider 375, 231.
$C_{11}H_{16}O_2N_2S_2$	γ -Methylsulfonpropylphenylsulfoharnstoff, Schneider 375, 238.

 C_{12} -Gruppe.

$C_{12}H_{16}$	β , β -Diäthylstyrol, Verbrennungswärme, Auwers-Roth-Eisenlohr 373, 288.
----------------	--

12 II

$C_{13}H_{12}O_3$ β -Benzallävulinsäure, Oxydat. durch Ozon, Harries-Kircher 374, 352.

12 III

$C_{13}H_8O_4N_2$ 3-Methylpyrazoisocumarazon-4-carbonsäure, Michaelis 373, 170.

$C_{12}H_{13}O_6Br$ Phloroglucinhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 237.

$C_{12}H_{13}N_2Cl$ 1-o-Tolyl-3, 4-dimethyl-5-chlorpyrazol, Michaelis 373, 171.

$C_{12}H_{14}ON_2$ 1-o-Tolyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolon, Michaelis 373, 170.

$C_{12}H_{17}O_2N$ Phenylmethylaminopivalinsäure, Staudinger-Klever-Kober 374, 38; Lactam 38.

$C_{12}H_{21}O_6N_3$ l-Leucylglycyl-l-asparaginsäure, Darst., Eig., Fischer-Fiedler 375, 189.

12 IV

$C_{12}H_9O_4N_2Cl$ 1-Phenyl-3-methyl-4-carboxyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure, Michaelis 373, 172.

$C_{12}H_{13}O_2NS$ γ -Phthalimidopropylmethylsulfid, Darst., Schneider 375, 243, Verseifg. 244.

$C_{12}H_{19}O_6N_3Br$ d- α -Bromisocapronyl-glycyl-asparaginsäure, Fischer-Fiedler 375, 187.

 C_{13} -Gruppe.

$C_{13}H_8O_2$ Xanthon, Salze, Gomberg-Cone 376, 231.

$C_{13}H_{10}O_2$ Diphenoxanthidrol, Reindarst., Gomberg-Cone 376, 188, Chlorid 188, Bromid 191, Perchlorat 194.

$C_{13}H_{12}N_2$ Benzolazophenylmethan, Thiele 376, 267.

$C_{13}H_{14}O_2$ Benzdiäthylindandion, Freund-Fleischer 373, 308, Oxim 311, Oxydat., Spaltg. mit Alkali 312.

$C_{13}H_{20}S_2$ p-Tolylmercaptopal d. Acetons, Fromm-Raiziss 374, 102.

13 III

$C_{13}H_9OCl$ Diphenoxanthidrol-chlorid, Darst., Gomberg-Cone 376, 188; Verh. beim Erhitzen, Doppelsalze mit Metallhaloiden 190.

$C_{13}H_9OBr$ — -bromid, Darst., Gomberg-Cone 376, 191, Doppelsalze mit Metallhaloiden 193, Perchlorat 194.

$C_{13}H_9O_3Cl$ — -perchlorat, Gomberg-Cone 376, 194.

$C_{13}H_9O_6Cl$ Xanthonperchlorat, Darst., Gomberg-Cone 376, 194.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Benzoylnitrosophenylhydrazin, Thiele-Sieglitz 375, 334.

$C_{13}H_{13}ON_3$ 3-Methyl-6-äthylimidopyrazoisocumarazon, Michaelis 373, 162.

$C_{13}H_{13}ON_3$ 3- — -7-oxäthylpyrazochinazolin, Michaelis 373, 162.

$C_{13}H_{17}O_2N$ Dimethylketen-Pyridin, Staudinger-Klever-Kober 374, 23, Säure 24.

13 IV

- $C_{13}H_7OBrS$ 4-Bromthioxanthon, Gomberg-Cone 376, 205.
 $C_{13}H_9OBrJ_3$ Fluorenonhydrobromid-perjodid, Gomberg-Cone 376, 233.
 $C_{13}H_9O_2BrS$ 4-Bromthiosalicylsäurephenyläther, Darst., Gomberg-Cone 376, 204.
 $C_{13}H_9O_5ClS$ Thioxanthonperchlorat, Gomberg-Cone 376, 211.
 $C_{13}H_{13}O_3N_3S$ Benzolsulfonnitrosobenzylhydrazin, Thiele 376, 251.

 C_{14} -Gruppe.

- $C_{14}H_{14}N_2$ ω -Azotoluol, symm. Diphenylazomethan, Thiele 376, 266.
 $C_{14}H_{16}N_2$ Dibenzylhydrazin, symm., Darst. durch elektrolyt. Redukt. v. Benzalazin, Thiele 376, 261.

14 III

- $C_{14}H_9O_2Br$ Phenanthrenchinonhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 234.
 $C_{14}H_{16}OS$ Diäthylthiophenoylmethan, Freund-Fleischer 373, 331.
 $C_{14}H_{11}O_3Br$ 5-Methoxyxanthonhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 233.
 $C_{14}H_{15}O_2N_3$ Benzoylnitrosobenzylhydrazin, Thiele 376, 250.
 $C_{14}H_{14}O_2N_2$ p, p-Diaminodiphenylessigsäure, salzs., ferrocyanwasserstoffs., Na-Salz, Heller 375, 382; Dibenzoylverbindg. 284, Diacetylverbindg. 285, Verbindg. mit β -Naphthol 285.
 $C_{14}H_{14}O_2N_4$ Dinitrosodibenzylhydrazin, Thiele 376, 260.
 $C_{14}H_{14}Br_2S$ Benzylsulfidibromid, Fromm-Raiziss 374, 104.
 $C_{14}H_{15}ON_3$ Nitrosodibenzylhydrazin, Thiele 376, 259.
 $C_{14}H_{17}O_4Br$ Orcinhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 237.

14 IV

- $C_{14}H_{12}O_2Cl_4Sn$ Dibenzaldehyd-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 296.
 $C_{14}H_{12}O_2Br_4Sn$ — zinntetrabromid, Pfeiffer 376, 297.
 $C_{14}H_{12}O_4Cl_4Sn$ Dibenzoesäure-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 307.
 Di-p-oxybenzaldehyd —, Pfeiffer 376, 300.
 $C_{14}H_{12}O_4Br_4Sn$ Di-p — zinntetrabromid, Pfeiffer 376, 301.
 $C_{14}H_{22}O_7N_3Cl$ Chloracetyl-asparagyl-diglycyläthylester, Darst., Eig., Fischer-Fiedler 375, 190.

14 V

- $C_{14}H_{14}O_2N_2Cl_4Sn$ Dibenzamid-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 308.
 $C_{14}H_{14}O_4N_2Cl_4Sn$ Disalicylamid —, Pfeiffer 376, 309.

 C_{15} -Gruppe.

- $C_{15}H_{10}Cl_2$ p, p-Dichlorphenylbenzylacetylen(?), Straus 374, 149.
 $C_{15}H_{24}O$ Keton aus Gurjunbalsamöl, Deussen 374, 108.
 $C_{15}H_{30}O_4$ Azelainhalbaldehydesteracetal, Harries-Franck 374, 366.

15 III

- $C_{15}H_{10}ON_4$ Diphenyl- β , γ -gem-triazoloisoxazol, Wieland-Gmelin 375, 304.
 $C_{15}H_{11}O_2N_3$ γ -Anilino- β -nitroso- α -phenylisoxazol, Wieland-Gmelin 375, 302.
 $C_{15}H_{13}ON_3$ γ - — - β -amido- α - —, Wieland-Gmelin 375, 303.
 $C_{15}H_{15}O_2S_2$ Diäthylthiophenoylmethan, Freund-Fleischer 373, 331.
 $C_{15}H_{17}O_6N_3$ Glutacononsäureester-p-nitrophenylhydrazon, Henrich 376, 149.
 $C_{15}H_{18}O_2N_6$ Methylenbisnitrosobenzylhydrazin, Thiele 376, 251.
 $C_{15}H_{19}O_4N_2$ Glutacononsäureesterphenylhydrazon, Henrich 376, 131.
 $C_{15}H_{21}O_6N_3$ Azelainbaldehyd-p-nitrophenylhydrazon, Harries-Franck 374, 365.

 C_{16} -Gruppe.

- $C_{16}H_{12}N_4$ 3-Phenyl-7-amidopyrazochinazolin, Michaelis 373, 186.
 $C_{16}H_{18}S_2$ Di-p-tolyldithioäthan, Fromm-Raiziss 374, 98; Tetra-bromid 102.

16 III

- $C_{16}H_9N_3Cl_2$ 3-Phenyl-4, 7-dichlorpyrazochinazolin, Michaelis 373, 185.
 $C_{16}H_{10}O_2N_2$ 3-Phenylpyrazoisocumarazon, Michaelis 373, 175; Derivate 181 ff.; Aufspaltg. durch Alkalien 193, Kondensation mit Phenol 199, mit Dimethylanilin 200, mit Resorcin 201.
 $C_{16}H_{10}O_4N_2$ Dibenzoylfuroxan, Einw. v. Aminen, Wieland-Gmelin 375, 297.
 $C_{16}H_{10}N_3Cl$ 3-Phenyl-7-chlorpyrazochinazolin, Michaelis 373, 184.
 $C_{16}H_{11}ON_3$ 3-Phenyl-7-oxypyrazochinazolin, Michaelis 373, 182.
 $C_{16}H_{12}ON_2$ 1, 3-Diphenylpyrazolon-o-carbonsäure, Michaelis 373, 193; Derivate 194 ff.
 $C_{16}H_{12}O_2N_4$ Phenyl-p-anisyl- β , γ -gem-triazoloisoxazol, Wieland-Gmelin-Roseeu 375, 307.
 $C_{16}H_{13}O_3N_3$ p-Anisidinonitrosophenylisoxazol, Wieland-Gmelin-Roseeu 375, 305.
 $C_{16}H_{13}N_2Cl$ 1-o-Tolyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol, Michaelis 373, 176.
 $C_{16}H_{14}ON_2$ 1-o- — -3- — -5-pyrazolon, Michaelis 373, 176.
 $C_{16}H_{15}O_2N_3$ γ -p-Anisidino- β -amido- α -phenylisoxazol, Wieland-Gmelin-Roseeu 375, 306; Acetylverbindg. (Nitrosamin) 306.
 $C_{16}H_{18}O_2N_2$ Di-o-aminomethylphenylessigsäure aus Dichloressigsäure u. o-Toluidin, Heller 375, 272; Benzoylierung 272.
 $C_{16}H_{18}O_2S_2$ Di-p-tolyldisulfoxyäthan, Fromm-Raiziss 374, 99.
 $C_{16}H_{18}O_3S_2$ p-Tolylsulfon-p-tolylsulfoxyäthan, Fromm-Raiziss 374, 100.

- $C_{16}H_{18}O_4N_2$ Di-p-anisidyllessigsäure, Heller 375, 280.
 $C_{16}H_{18}O_4S_2$ Di-p-tolylsulfonäthan, Fromm-Raiziss 374, 100.
 $C_{16}H_{18}Br_4S_2$ Di-p-tolyldithioäthan-tetrabromid, Fromm-Raiziss 374, 102.
 $C_{16}H_{18}J_2S_2$ Di-p — -dijodid, Fromm-Raiziss 374, 103.
 $C_{16}H_{18}J_4S_2$ Di-p — -tetrajodid, Fromm-Raiziss 374, 104.
 $C_{16}H_{21}O_2N$ Dimethylketen-Benzalmethylamin, Staudinger-Klever-Kober 374, 36; Isomere 39.
 $C_{16}H_{23}O_3N$ Säure des Dimethylketen-Benzalmethylamins, Staudinger-Klever-Kober 374, 37; Methylester, Säurebromid 37.

16 IV

- $C_{16}H_9ON_3Cl_2$ 3-Phenyl-4-chlor-6-chlorimidopyrazocumarazon, Michaelis 373, 184.
 $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$ 1, 3-Diphenyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure, Michaelis 373, 177.
 $C_{16}H_{14}O_{12}N_4S_2$ Tetranitrodi-p-tolyldisulfonäthan, Fromm-Raiziss 374, 101.
 $C_{16}H_{18}O_2Cl_4Sn$ Diacetophenon-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 302.
 $C_{16}H_{16}O_4Cl_4Sn$ Di-p-methoxybenzaldehyd —, Pfeiffer 376, 301.
 $C_{16}H_{16}O_6Br_4Sn$ Disalicylsäuremethylester-zinntetrabromid, Pfeiffer 376, 305.
 $C_{16}H_{16}O_8N_2S_2$ Dinitrodi-p-tolyldisulfonäthan, Fromm-Raiziss 374, 101.
 $C_{16}H_{18}O_2Br_4S_2$ Di-p-tolylsulfoxyäthantetrabromid, Fromm-Raiziss 374, 103.

 C_{17} -Gruppe.

- $C_{17}H_{12}$ Isonaphthofluoren(-o-Phenylen- β, β -naphthylenmethan), Abkömmlinge, Thiele-Wanscheidt 376, 269; Darst. 276.

17 II

- $C_{17}H_{10}O$ Isonaphthofluorenon (Phenylen- β, β -naphthylenketon), Darst., Thiele-Wanscheidt 376, 273, Oxim.
 $C_{17}H_{11}Cl$ Isonaphthofluorenylchlorid, Thiele-Wanscheidt 376, 276.
 $C_{17}H_{11}Br$ Isonaphthofluorenylbromid, Thiele-Wanscheidt 376, 275.
 $C_{17}H_{12}O$ Isonaphthofluorenol, Darst., Acetat, Thiele-Wanscheidt 376, 274.
 $C_{17}H_{14}O$ Dibenzalacetone, Verh. geg. die Phosphorbromide, Straus 374, 181; Additionen, Borsche 375, 161; Acetessigester 161, Benzoylessigester 167, Acetylacetone 169, Benzoylacetone 170, Malonsäurediäthylester 171.
 $C_{17}H_{14}O_3$ o-Aldophenyl- β -oxymethyl- α -hydrindone?, Thiele-Wanscheidt 376, 272.

- $C_{17}H_{16}O_2$ 2,3-, 1,8-u. 1,2-Naphthdiäthylindandion, Freund-Fleischer 373, 316; Oxydation 318, Spaltung mit Alkali 319, Versuch zur Reduktion 320.
- $C_{17}H_{16}O_3$ p,p-Dimethoxybenzalacetophenon, Straus 374, 127, 139; Quecksilberchloridverbindung 139, Dibromid 140, Ketchlorid 141.
- $C_{17}H_{18}O_3$ β -u. α -Naphthoyldiäthyllessigsäure, Freund-Fleischer 373, 319; Oxydation 321.
- $C_{17}H_{22}O_2$ Cymoldiäthylindandion, Freund-Fleischer 373, 313, Oxydation 314.

17 III

- $C_{17}H_{11}O_2Br$ β -Phenonaphthoxanthonhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 232.
- $C_{17}H_{13}ON_3$ 3-Methyl-6-amidopyrazoisocumarazon, Michaelis 373, 162.
- $C_{17}H_{14}ON_4$ 3-Methyl-6-phenylhydrazidopyrazoisicumarazon, Michaelis 373, 164.
- $C_{17}H_{16}O_2N_4$ Formazyl- α -methylacrylsäure, Henrich 376, 150.
- $C_{17}H_{16}O_2Cl_2$ p,p-Dimethoxyphenylcinnamenyldichlormethan, Straus 374, 128, 141; Komplexverbindgn. 129, 143, Hydrochlorid 144, Perjodid, Sulfat 145; Einw. v. Chlor 146, v. Brom 147; Einw. v. Eisessig 155; Umsetzung mit der Dibromverbindung. 196.
- $C_{17}H_{16}O_2Br_2$ p,p-Dimethoxyphenylcinnamenyldibrommethan, Straus 374, 156, 168, Komplexverbindgn. 161, 170, Perbromid 171, Perjodid 172, Sulfat, Hydrobromid 173, Verh. g. Säuren 174, g. SO_2 175, Einw. v. Wasser, Methylalkohol, Eisessig 163, 176; Einw. v. Chlorsilber 194, Umsetzung mit der Dichlorverbindung. 196.
- $C_{17}H_{16}O_3Br_2$ p,p-Dimethoxybenzalacetophenondibromid, Straus 374, 140; Umsetzungsprod. mit Methylalkohol 140.
- $C_{17}H_{17}ON_3$ 2,4,5-Trimethylisatinphenylhydrazon, Heller 375, 279.
- $C_{17}H_{17}O_3N$ Trimethoxyphenanthrenamin, Pschorr 373, 67, Umwandl. in das Phenanthrol.
- $C_{17}H_{17}O_3Cl$ p,p-Dimethoxyphenylcinnamenyldichlorcarbinol, Straus 374, 135, 150, Methyläther 152.
- $C_{17}H_{17}O_3Br$ p,p-Dimethoxyphenylcinnamenyldibromcarbinol, Straus 374, 164.
- $C_{17}H_{19}O_2N$ Dimethylketen-Isochinolin, Staudinger-Kleber-Kober 374, 22, Säure 23.
- $C_{17}H_{19}O_3N$ Keton aus β -Äthylthiomorphid, Pschorr-Hoppe 373, 47, Oxim 49; Diacetylverbindung, Jodmethylat 49.
- $C_{17}H_{20}O_2N_2$ Urethan aus Nitrosopinen, Deussen 374, 115.
- $C_{17}H_{22}O_4N_2$ Glutacononsäureester-as-m-xylylhydrazon, Henrich 376, 139.
- $C_{17}H_{22}O_5N_2$ Glutacononsäureester-o-phenetylhydrazon, Henrich 376, 143.
- $C_{17}H_{29}O_2N$ Äthoxynitrosocaryophyllen, Deussen 374, 112.

— 17 IV —

- C₁₇H₁₆O₂ClBr** p,p-Dimethoxybenzalacetophenonchlorobromid, Straus 374, 184, 192, 197; Komplexverbindgn. 188, Perbromid, Perjodid, Hydrobromid 189, Einw. v. Wasser u. Methylalkohol 190; Einw. v. Chlorsilber 194, Zerfall in Lösung 197.

C₁₈-Gruppe.

- C₁₈H₁₆O₄** Oxymethebenol, Pschorr 373, 70.
C₁₈H₁₆O₅ Trimethoxyphenanthrencarbonsäure, Darst., Pschorr 373, 64; Methyl- u. Äthylester 66, Hydrazid, Urethan. 3, 4, 8-Trimethoxyphenanthren-5-carbonsäure, Darst., Smp., Pschorr 373, 70.
C₁₈H₁₈O₃ 3, 4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren, aus Äthebenin, Pschorr 373, 72; Synthese, Pschorr-Zeidler 373, 75; Pikrat 74.
C₁₈H₁₈O₄ α-1, 2-Diphenylbernsteinsäuremethylester, Synthese aus Phenylessigsäure, Na-methylat u. Jod, Komnenos 375, 259.
 Tetramethoxyphenanthren, Pschorr 373, 64, 68.
C₁₈H₃₄O₅ Ölsäureozonid, Umwandlungen, Harries-Franck 374, 360; Zersetzungsprodukte 364, Salzbildung 367.
C₁₈H₃₄O₆ Elaidinsäureozonid, Harries-Franck 374, 360.
 Ölsäureperozonid, Harries-Franck 374, 357.
C₁₈H₃₄O₇ Ölsäureüberperozonid, Harries-Franck 374, 358.

— 18 III —

- C₁₈H₁₅ON₃** 3-Phenyl-7-oxäthylpyrazochinazolin, Michaelis 373, 187.
C₁₈H₁₈O₄N₂ p,p-Diacetyldiaminodiphenylessigsäure, Heller 375, 285.
C₁₈H₁₉O₃N Morphothebain, Konstitution, Pschorr 373, 51; Abbau zum Tetramethoxyphenanthren 64.
 Thebenin, Konstitution, Pschorr 373, 51.
C₁₈H₁₉O₃Cl p, p-Dimethoxyphenylcinnamenyl-chlorcarbinolmethyläther, Straus 374, 136, 152.
C₁₈H₁₉O₃Br p,p- — -bromcarbinolmethyläther, Straus 374, 178.
C₁₈H₂₁O₂N Phenylbenzylaminopivalinsäure, Staudinger-Klever-Kober 374, 31, Lactam, Acetat 31, 34, Chlorhydrat, 32, Ag-Salz, Äthylester 33.
C₁₈H₂₁O₃N Keton aus β-Äthylthiokodid, Pschorr 373, 26, 29, 42; Jodhydrat 28, Jodmethylat 30, 37 (Acetylverbindg. 31, 42), Oxim, Semicarbazon 31, Addition von Mercaptan 35.
C₁₈H₂₂O₂N₂ Di-o,o-aminodimethylphenylessigsäure, Heller 375, 275; Diazotierung 277.
C₃₁H₂₄O₄N₂ Glutacononsäureestermesitylhydrazon, Henrich 376, 142.

— 18 IV —

- C₁₈H₁₆O₂Cl₄Sn** Di-zimtaldehyd-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 298.
C₁₈H₁₆O₂Br₄Sn Di-zimtaldehyd-zinntetrabromid, Pfeiffer 376, 299.

$C_{18}H_{16}O_4Cl_4Sn$ Di-zimtsäure-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 307.

$C_{18}H_{20}O_2NCl$ β -Chlorokodid aus α -Verbindg., Pschorr-Rollett 373, 6.

$C_{18}H_{20}O_4Cl_4Sn$ Di-benzoësäureester-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 303.

 18 V

$C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_4Sn$ Di-zimtamid-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 309.

C_{19} -Gruppe.

$C_{19}H_{15}$ Triphenylmethyl, Gomberg-Cone 376, 183.

 19 II

$C_{19}H_{18}O_2$ α - u. β -Acenaphthdiätylindandion, Freund-Fleischer 373, 323, Aufspaltg. mit Alkali 324.

$C_{19}H_{18}O_3$ Dianisalacetone, Darst., Reakt., Straus 374, 59; Ketochlorid 60.

$C_{19}H_{18}O_3$ 2,6-Diphenyl- Δ^5 -hexen-4-on-1-carbonsäure, Borsche 375, 174.

$C_{19}H_{18}O_4$ Oxyäthebenol, Pschorr 373, 73.

$C_{19}H_{18}O_5$ 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren-5-carbonsäure, Pschorr 373, 73.

— — — 9-carbonsäure, Pschorr-Zeidler 373, 78.

$C_{19}H_{20}O_2$ Diäthylidibenzoylmethan, Freund-Fleischer 373, 309, Spaltg. mit Alkali 313.

α -Diäthyl- β -diphenyl- β -oxypropionsäurelacton, Freund-Fleischer 373, 309, Spaltg. mit Alkali 313.

$C_{19}H_{20}O_3$ α -Acenaphthdiätylindandionsäure, Freund-Fleischer 373, 324.

 19 III

$C_{19}H_{12}Cl_2S$ Phenyl 4-chlorthioxanthenolchlorid, Gomberg-Cone 376, 210.

$C_{19}H_{12}Br_2S$ Phenyl-4-bromthioxanthenolbromid, Gomberg-Cone 376, 207.

$C_{19}H_{12}O_3Br$ Phenyl-4-oxyfluoronhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 216.

$C_{19}H_{12}ClS$ Phenylthioxanthenolchlorid, Gomberg-Cone 376, 203, Chlorid-hydrochlorid 202.

$C_{19}H_{12}Cl_2S$ Phenyl-4-chlorchinthioxanthenolchloridhydrochlorid, Gomberg-Cone 376, 209.

$C_{19}H_{12}Br_2S$ Phenyl-4-bromchinthioxanthenolbromidhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 206.

$C_{19}H_{14}OS$ Phenylthioxanthenol, Darst., Gomberg-Cone 376, 201, Chlorid 203, Chlorid-hydrochlorid, Peroxyd 204, Perchlorat 210.

$C_{19}H_{16}O_3N_4$ 1-Phenyl-5-benzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester, Henrich 376, 136.

- C₁₉H₁₈O₂Cl₂** p,p-Dimethoxydicinnamenyldichlormethan (Ketochlorid des Dianisalacetons), Straus 374, 60; Phosphorpentachloridverbindung 60, Hydrochlorid 61, Einw. von Wasser. Komplexverbindungen mit Phosphorpentachlorid 64, mit Quecksilberchlorid, mit Säurechloriden 65, Verh. g. Säuren 67, g. Schwefeldioxyd 68, g. Nitrile 69, Dichloradditionsprod. 70, Einw. von Halogenen 71.
- C₁₉H₁₉ON** Dimethylamidodibenzalaceton, Darst., Addition v. Acetessigester, Borsche 375, 177.
- C₁₉H₁₉O₃Cl₂** p,p-Dimethoxydicinnamenylechlorcarbindichlorid, Straus 374, 77.
- C₁₉H₁₉O₇N** α-1-Äthoxyphenyl-1-nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure. Pschorr-Zeidler 373, 77.
- C₁₉H₂₀O₂S** Tetrahydrovinylsulfäthylmorphenolmethyläther, Pschorr-Rollett 373, 14.
- C₁₉H₂₁O₃N** Methebenin, Abbau zum 3,4,8-Trimethoxyphenanthren, Pschorr 373, 69.
- C₁₉H₂₁O₆N** α-1-Äthoxyphenyl-1-amino-2,3-dimethoxyzimtsäure, Pschorr-Zeidler 373, 78.
- C₁₉H₂₂O₂N₄** Diacetylcarbonesterbisphenylhydrazon, Harries-Kircher 374, 356.

 19 IV

- C₁₉H₁₃OBrS** Phenyl-4-bromthioxanthenol, Gomborg-Cone 376, 206, Bromid 207.
- C₁₉H₁₃O₄ClS** Phenylthioxanthenolperchlorat, Gomborg-Cone 376, 210.
- C₁₉H₁₄O₃N₄Cl₂** 1-p-Chlorphenyl-5-p-chlorbenzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester, Henrich 376, 146.
- C₁₉H₁₄O₃N₄Br₂** 1-m-Bromphenyl-5-m-brombenzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester, Henrich 376, 147.
o-Verbindg. 148.
p-Verbindg. 149.
- C₁₉H₂₂O₂NCl** Chloromethylmorphimethin, Spaltg., Pschorr-Dickhäuser 373, 80.
- C₁₉H₂₃O₂NS** β-Äthylthiomorphid, Pschorr-Hoppe 373, 46; Einw. v. Salzsäure 47; Einw. v. Essigsäureanhydrid 49; Isomeres 50.
β-Methylthiokodid, Pschorr 373, 34; Addition von Mercaptan 35.
- C₁₉H₂₅O₃NS** Keton aus β-Äthylthiomorphid, Pschorr-Hoppe 373, 48; Oxim.

C₂₀-Gruppe.

- C₂₀H₁₈O** 3-Phenyl-5-styryl-Δ⁽⁶⁾-cyclohexen-1-on, Borsche 375, 167.
- C₂₀H₁₈O₅** 2-Phenyl-3-cinnamoylpropan-1,1-dicarbonsäure, Borsche 375, 173.

$C_{20}H_{20}O_3$ 3,4-Dimethoxy-8-äthoxy-5-vinylphenanthren, Pschorr 373, 72.

$C_{20}H_{22}O_4$ β -1,2-Diphenylbernsteinsäureäthylester, Synth. aus Phenylelessigsäureäthylester, Na-äthylat und Jod, Komnenos 375, 256.

.20 III

$C_{20}H_{19}O_6Br$ Fluoresceinhydrobromid, Gomberg-Cone 376, 216.

$C_{20}H_{21}O_3Cl$ p,p-Dimethoxydicinnamenyl-chlorcarbinolmethyläther, Straus 374, 71; Verh. g. Schwefeldioxyd, Verseifung 73; Verwandlg. in d. Ketchlorid, Dichloradditionsprod. 74.

$C_{20}H_{21}O_3Br$ p,p- -bromcarbinolmethyläther, Straus 374, 179.

$C_{20}H_{22}O_4N_2$ Diaminotetramethylstilbendicarbonsäuren, Heller 375, 281.

$C_{20}H_{23}O_3N$ Äthebenin, Abbau zu 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren, Pschorr 373, 72.

20 IV

$C_{20}H_{20}O_2Cl_4Sn$ Di-benzalacetone-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 303.

$C_{20}H_{24}O_4Cl_4Sn$ Di-o-toluylsäureester- —, Pfeiffer 376, 304.

$C_{20}H_{25}O_2NS$ α -Äthylthiokodid, Pschorr-Rollett 373, 8; Jodhydrat, Jodmethylat.

β —, 9; Reaktionen, Pschorr 373, 15; Verh. g. Salzsäure 15, 25; Chlorhydrat 25; Addition v. Mercaptan 32; Verh. g. Jodmethyl 20, 37; Jodmethylat (Acetylverbindg. 38, 41; Betain, Alkylierung 39); Verh. g. Essigsäureanhydrid 22, 41.

γ —, 10; Jodmethylat.

δ —, 10; Jodhydrat, Jodmethylat 11.

$C_{20}H_{27}O_3NS$ Keton aus β -Äthylthiokodid, Pschorr 373, 27, 35; Jodhydrat, Jodmethylat, Oxim 28.

C_{21} -Gruppe.

$C_{21}H_{14}O$ Dinaphthoxanthene, Einw. v. Brom u. Chlor, Gomberg-Cone 376, 199.

$C_{21}H_{14}O_2$ Dinaphthoxanthanol, Gomberg-Cone 376, 195; Chlorid 197; Bromid-hydrobromid 198; Perchlorat 199.

$C_{21}H_{16}O_4$ Anthrachinondiäthylindandion, Freund-Fleischer 373, 326.

Phenanthrenchinondiäthylindandion, Freund-Fleischer 373, 328; Oxydat. 328.

$C_{21}H_{18}O$ Dicinnamylidenacetone, Darst., Eig., Straus 374, 78; Ketchlorid 79.

$C_{21}H_{18}O_2$ Anthracendiäthylindandion, Freund-Fleischer 373, 325; Oxydat. 326.

Phenanthrendiäthylindandion, Freund-Fleischer 373, 327.

- $C_{21}H_{18}O_8$ Diphensäurediäthylindandion, Freund-Fleischer 373, 328.
- $C_{21}H_{18}Cl_2$ Dicinnamylidenacetonketochlorid, Straus 374, 79
Tetrachloradditionsprodukt 81; Hexachlorid, Hexa-;
bromid, Komplexverbindgn. 83; Verh. g. Säuren 85;
Chlorcarbinol und dessen Methyläther 86.
- $C_{21}H_{20}O_3$ Anthracendiäthylindandionsäure, Freund-Fleischer 373, 326.
Phenanthrendiäthylindandionsäure, Freund-Fleischer 373, 329.
- $C_{21}H_{20}S_2$ p-Tolylmercaptal des Benzaldehyds, Fromm-Raiziss 374, 101.
- $C_{21}H_{26}O_2$ β -Naphthoesäuredimenthylester, Drehvermögen, Rupe-Münter 373, 125.
- $C_{21}H_{28}O_4$ Δ^2 - u. Δ^3 -Dihydro- β -naphthoesäuredimenthylester, Drehvermögen, Rupe-Münter 373, 125.
- $C_{21}H_{30}O_2$ Tetrahydro- β -naphthoesäuredimenthylester, Drehvermögen, Rupe-Münter 373, 125.

21 III

- $C_{21}H_{18}OCl$ Dinaphthoxanthrolchlorid, Gomborg-Cone 376, 197;
Chlorid-hydrochlorid 196; Zinkchloriddoppelsalz,
Chloridperjodid 198.
- $C_{21}H_{18}OBr_3$ Diphenoxanthrolbromid-perbromid, Gomborg-Cone 376, 200.
- $C_{21}H_{14}OBr_2$ Dinaphthochinoxanthrolbromid-hydrobromid, Gomborg-Cone 376, 198.
- $C_{21}H_{18}O_3N$ o-Nitrobenzaldehydesoxybenzoin, 2 isom., und Derivate,
Stobbe-Wilson 374, 242, 263.
p—, 3 isom. u. Derivate, Stobbe-Wilson 374, 244, 270.
m—, 3 isom. u. Derivate, Stobbe-Wilson 374, 249, 275.
Iso-o-nitrobenzaldehydesoxybenzoin, Stobbe-Wilson 374, 242, 265.
— p—, Stobbe-Wilson 374, 244, 269.
— m—, Stobbe-Wilson 374, 249, 277.
Allo-p-nitrobenzaldehydesoxybenzoin, Stobbe-Wilson 374, 244, 270.
— m—, Stobbe-Wilson 374, 249, 278.
- $C_{21}H_{16}O_2N_2$ Anhydrobenzoyldiaminodiphenyllessigsäure, Heller 375, 285.
- $C_{21}H_{18}OCl$ Chlorcarbinol aus Dicinnamylidenacetonketochlorid
Straus 374, 87; Methyläther 86.
- $C_{21}H_{20}O_3N_4$ 1-o-Toluy-5-o-toluolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester,
Henrich 376, 138.
1-p—-5-p—-6—-3—, Henrich 376, 139.
- $C_{21}H_{26}O_4S_2$ Di-p-tolylsulfonphenylmethan, Fromm-Raiziss 374, 102.
- $C_{21}H_{21}O_2N$ Dimethylketen-Acridin, Staudinger-Klever-Kober 374, 24.
Dimethylketen- β -Naphthochinolin, Staudinger-Klever-Kober 374, 22; Säure 22.

- $C_{21}H_{22}O_4N_4$ 3-Benzolazoglutacononsäureesterphenylhydrazon, Henrich 376, 132; Verh. geg. Alkohol 136.

 21 IV

- $C_{21}H_{15}O_3NBr_2$ Dibrom-p-nitrobenzaldehydoxybenzoin, Stobbe-Wilson 374, 274.
— -m- —, Stobbe-Wilson 374, 282.
- $C_{21}H_{16}O_3NCl$ Chlor-o-nitrobenzyldehydoxybenzoin, Stobbe-Wilson 374, 238, 262; Hydrochlorid 264.
— -p- —, 268.
— -m- —, 2 isom., 275.
- $C_{21}H_{20}O_4N_4Cl_2$ 3-p-Chlorphenylazoglutacononsäureester-p-chlorphenylhydrazon, Henrich 376, 145.
- $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2$ 3-m-Brombenzolazoglutacononsäureester-m-bromphenylhydrazon, Henrich 376, 146; o-Verbindung 147; p-Verbindung 148.
- $C_{21}H_{27}O_2NS$ α -Äthylthiomethylmorphimethin, Pschorr-Rollett 373, 11; Jodhydrat, Jodmethylat.
 β - — 12; Jodmethylat 13; Pschorr 373, 41.
 γ - — 13; Jodhydrat.
 δ - — 13; Jodhydrat, Jodmethylat 14.
- $C_{21}H_{29}O_2NS_2$ Äthylmethylthiokodid, Pschorr 373, 33; Jodmethylat, Isomeres 35.
Diäthylthiomorphid, Pschorr-Hoppe 373, 47.

C_{22} -Gruppe.

- $C_{22}H_{16}O_3$ Piperonylidendesoxybenzoin, 2 isom., Stobbe-Wilson 374, 239, 285.
- $C_{22}H_{20}O_2$ 2-Acetyl-3-phenyl-5-styryl- $\Delta^{5(6)}$ -cyclohexen-1-on, Borsche 375, 169.
- $C_{22}H_{22}O_3$ 2-Acetyl-3-phenyl-5-styryl-2-hexan-5-ol-1-on, Borsche 375, 169.

 22 III

- $C_{22}H_{17}O_3Cl$ Chlorpiperonyldehydoxybenzoin, Stobbe-Wilson 374, 283; Verh. g. Äthyl- u. Methylalkohol 284.
- $C_{22}H_{18}O_3Br_2$ Dimethylfluorandihydrobromid, Gomberg-Cone 376, 216.
- $C_{22}H_{21}OCl$ Chlorcarbinolmethyläther aus Dicinnamylidenacetoneketochlorid, Straus 374, 86, 89.
- $C_{22}H_{25}O_2N$ Dimethylketen-Benzalbenzylamin, Staudinger-Klever-Kober 374, 25; Säure 25, Ester (Synth.) 34; Isomere 36.
- $C_{22}H_{25}O_3N$ Oxydationsprod. d. Säure des Dimethylketen-Benzalbenzylamins, Staudinger-Klever-Kober 374, 28.
- $C_{22}H_{27}O_3N$ Säure des Dimethylketen-Benzalbenzylamins, Staudinger-Klever-Kober 374, 25, Ag-Salz, Reaktionen 26, Redukt. u. Oxydat. 27, Methyl- u. Äthylester, Säurebromid 29, Anilid, Phenylhydrazid 30.

22 IV

- $C_{22}H_{24}O_4Cl_4Sn$ Di-zimtsäureester-zinntetrachlorid, Pfeiffer 376, 305.
 $C_{22}H_{31}O_2NS_2$ Diäthylthiokodid, Jodmethylat, Pschorr 373, 26, 32.

 C_{23} -Gruppe.

- $C_{23}H_{30}O_4$ Methoxypiperonyldesoxybenzoin, Stobbe-Wilson 374, 285.
 $C_{23}H_{22}O_3$ 3-Phenyl-5-styryl- $\Delta^{5(6)}$ -cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester, Darst., Eig., Reaktionen, Borsche 375, 162; Isomeres 165.
 $C_{23}H_{34}O_4$ 3-Phenyl-5-styryl-R-hexan-5-ol-1-on-2-carbonsäureäthylester, Borsche 375, 161.

23 III

- $C_{23}H_{21}O_4N$ Äthoxy-o-nitrobenzyldeoxybenzoin, Stobbe-Wilson 374, 288, 264.
 $C_{23}H_{24}O_3N_4$ 1-m-Xylyl-5-m-xylylazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester, Henrich 376, 141.
 $C_{23}H_{26}O_4N_4$ 3-o-Toluolazoglutacononsäureester-o-toluyldiazon, Henrich 376, 137, Abspaltung v. Alkohol 138.
 3-p- — -p- — 139.

 C_{24} -Gruppe.

- $C_{24}H_{22}O_4$ Äthoxypiperonyldesoxybenzoin, Stobbe-Wilson 374, 284.
 $C_{24}H_{24}O_4$ 3-Phenyl-5-methoxystyryl- $\Delta^{5(6)}$ -cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester, Borsche 375, 175.
 $C_{24}H_{26}O_5$ 2-Phenyl-3-cinnamoylpropan-1,1-dicarbonsäurediäthylester, Borsche 375, 171; Phenylcarbaminsäurehydrazon 172.
 3-Phenyl-5-p-methoxystyryl-R-hexan-5-ol-1-on-2-carbonsäureäthylester, Borsche 375, 175.

 C_{25} -Gruppe.

- $C_{25}H_{24}O_3$ 3-Phenyl-5- ω -phenylbutadienyl- $\Delta^{5(6)}$ -cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester, Borsche 375, 179.
 $C_{25}H_{24}O_4$ Retenchinondiäthylindandion, Freund-Fleischer 373, 330.
 $C_{25}H_{26}O_3$ Retendiäthylindandion, Freund-Fleischer 373, 329.
 $C_{25}H_{26}O_4$ 3-Phenyl-5- ω -phenylbutadienyl-R-hexan-5-ol-1-on-2-carbonsäureäthylester, Borsche 375, 179.

25 III

- $C_{25}H_{24}O_3N_2$ Anhydrobenzoyl-di-(o,o-aminodimethylphenyl)essigsäure, Heller 375, 276.
 $C_{25}H_{27}O_3N$ 3-Phenyl-5-p-dimethylamidostyryl- $\Delta^{5(6)}$ -hexen-1-on-carbonsäureäthylester, Benzoylverbindg., Borsche 375, 178.

- $C_{25}H_{30}O_4N_4$ as-m-Xylylazoglutacononsäureester - m - xylylhydrazon, Henrich 376, 140.
 $C_{25}H_{30}O_6N_4$ 3-o-Phenetylazoglutacononsäureester - o-phenetylhydrazon, Henrich 376, 144.

C₂₇-Gruppe.

- $C_{27}H_{44}$ α -u. β -Cholesterylen, Tschugaeff-Fomin 375, 288. Darst. 293, Hydrierung 294, Rotationsdispersion 295.
 $C_{27}H_{48}$ Cholestan aus α -u. β -Cholesterylen, Tschugaeff-Fomin 375, 290, 294, Rotationsdispersion 295.

27 II

- $C_{27}H_{32}O_2$ 2-Benzoyl-3-phenyl-5-styryl- $\Delta^5(6)$ -cyclohexen-1-on, Borsche 375, 170.
 $C_{27}H_{24}O_3$ 2-Benzoyl-3-phenyl-5-styryl-R-hexan-5-ol-1-on, Borsche 375, 170.
 $C_{27}H_{46}O$ Cholesterin, Zur Kenntnis des —, Tschugaeff-Fomin 375, 288.

27 III

- $C_{27}H_{34}O_4N_4$ 3-Mesitylazoglutacononsäureester-mesitylhydrazon, Henrich 376, 143.

C₂₈-Gruppe.

- $C_{28}H_{26}O_3$ β -Phenyl- α -benzoyl- γ -cinnamoylbuttersäureäthylester, Borsche 375, 167.
 $C_{28}H_{42}O_4$ Terephthalsäuredimethylylester, Rupe-Münter 373, 122, Drehvermögen 123.
 $C_{28}H_{44}O_4$ $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäuredimethylylester, Drehvermögen, Rupe-Münter 373, 123.
 $C_{28}H_{46}O_4$ Δ^1 -Tetrahydroterephthalsäuredimethylylester, Drehvermögen, Rupe-Münter 373, 123.
 Δ^2 -trans-Tetrahydroterephthalsäuredimethylylester, Drehvermögen, Rupe-Münter 373, 124.
 $C_{28}H_{48}O_4$ Trans-Hexahydroterephthalsäuredimethylylester, Drehvermögen, Rupe-Münter 373, 124.

28 III

- $C_{28}H_{22}O_4N_2$ p,p-Dibenzoyldiaminodiphenylessigsäure, Heller 375, 284.
 $C_{28}H_{46}OS_2$ Cholesterylxanthogensäure, Methyl-, Äthyl-, Propylester, Amid, Tschugaeff-Fomin 375, 292, Rotationsdispersion 296.

C₃₀-Gruppe.

- $C_{30}H_{28}O_3$ Phenylbenzylstyryl-R-hexenoncarbonsäureäthylester, Borsche 375, 165.

C₃₂-Gruppe.

- $C_{32}H_{50}O_4N_2$ Bis-(o, o-dimethylbenzoylamidophenyl)essigsäure, Heller 375, 276.

C₃₄-Gruppe.

- C₃₄H₂₀** Bis-phenylen bis- β, β -naphthylen-äthen, Thiele-Wanscheidt 376, 277.
C₃₄H₂₂ Di-isonaphthofluorenyl, Thiele-Wanscheidt 376, 277.

34 II

- C₃₄H₂₂O** Diisonaphthofluorenyl-äther?, Thiele-Wanscheidt 376, 275.

C₃₅-Gruppe.

- C₃₅H₂₇O₄N** o-Nitrobenzamaron, Stobbe-Wilson 374, 267.
 p - — 273.
 m - — 281.

C₃₆-Gruppe.

- C₃₆H₂₅O₄N₄** Di-o-tolylessigsäuredisazo- β -naphthol, Heller 375, 273.

36 IV

- C₃₆H₂₅O₁₀N₄S₂** Di-o-tolylessigsäuredisazo- β -naphtholsulfosäure - (2, 6)
 Heller 375, 274.
C₃₆H₂₅O₁₆N₄S₄ Di-o-tolylessigsäuredisazo- β -naphtholdisulfosäure-(2, 3, 6),
 Heller 375, 274.

C₃₈-Gruppe.

- C₃₈H₃₆O₂S₂** Phenylthioxanthenolperoxyd, Gomberg-Cone 376, 204.

Autorenregister.

A.

Asahina, Yasuhiko u. Willstätter (Richard), vgl. b. Willstätter und Asahina.

Aschan, Ossian, Über die Camphensäure (Camphen-camphersäure). Erste Abhandlung über die Konstitution des Camphens 375, 336.

Auwers (K.) und Roth (W. A.), Über Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungswärme ungesättigter Verbindungen 373, 239.

—, — und Eisenlohr (F.), Verbrennungswärmen v. Terpenen und Styrolen 373, 267.

B.

Bamberger (Eug.) und Hauser (H.), Zur Kenntnis des Nitroso-phenylhydrazins 375, 316.

Borsche (W.), Über die Verteilung der Affinität in ungesättigten organischen Verbindungen 375, 145.

C.

Cone (L. H.) und Gomberg (M.), vgl. b. Gomberg und Cone.

D.

Deussen (Ernst) (In Gemeinschaft mit Hans Philipp), Zur Kenntnis der Sesquiterpene. [Vierte Abhandlung.] 374, 105.

Dickhäuser (F.) und Pschorr (R.), vgl. b. Pschorr und Dickhäuser.

Dimroth (Otto), Über intramolekulare Umlagerungen. [Vierte Abhandlung]: Oxytriazole u. Diazocarbonsäureamide 373, 336.

E.

Eisenlohr (F.), Auwers (K.) und Roth (W. A.), vgl. bei Auwers, Roth u. Eisenlohr.

F.

Fiedler (Albert) und Fischer (Emil), vgl. b. Fischer und Fiedler.

Fischer (Emil) und Fiedler (Albert), Derivate der Asparaginsäure 375, 181.

— und Roesner (Hans), Dipeptide des Serins 375, 199.

Fleischer (Karl) und Freund (Martin), vgl. b. Freund und Fleischer.

Fomin (W.) und Tschugaeff (L.), vgl. b. Tschugaeff und Fomin.

Freund (Martin) und Fleischer (Karl), Synthese höherer Indandione 373, 291.

Fromm (E.) und Raiziss (G.), Die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde und ihre Tautomerie 374, 90.

G.

Gmelin (Erwin) und Wieland (Heinrich), vgl. b. Wieland und Gmelin.

Gomberg (M.) und Cone (L. H.), Über Triphenylmethyl 376, 183.

H.

Harries (C), Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen [Zweite Abhandlung] 374, 288.

Hauser (H.) und Bamberger (Eug.), vgl. b. Bamberger und Hauser.

Heller (Gustav), Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und Homologe [Dritte Mitteilung] 375, 261.

Henrich (Ferdinand), unter Mitwirkung von Reichenburg (W.), Nachtigall (G.), Thomas (W.) und Baum (C.), Über die Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Glutaconsäureester 376, 121.

Hoppe (Gerh.) und Pschorr (R.), vgl. b. Pschorr und Hoppe.

Horn (Hans) und Michaelis (A.), vgl. b. Michaelis und Horn.

K.

Klever (H. W.), Kober (P.) und Staudinger (H.), vgl. b. Staudinger, Klever und Kober.

Kober (P.), Klever (H. W.) und Staudinger (H.), vgl. b. Staudinger, Klever und Kober.

Komnenos (Telemachos), Über eine synthetische Darstellungsmethode der 1,2-Diphenylbernsteinsäureester 375, 254.

M.

Manchot (W.), Über die Verbindungen des Stickoxydes mit Kupferoxydsalzen 375, 308.

Meerwein (Hans) und Unkel (Walter), Über die Pinakolinumlagerung cyclischer Verbindungen [Erste Abhandlung] 376, 152.

Michaelis (A.), Über die Anhydride der 1-Phenyl-5- und -3-pyrazolon-o-carbonsäuren 373, 129.

— und Horn (Hans), Über die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-p- und m-carbonsäure 373, 213.

N.

Nef (J. U.), Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe; zweite Abhandlung: Über das Verhalten der Zuckerarten gegen Ätzalkalien 376, 1.

P.

Perkin jun. (W. H.) und Wallach (O.), Über das Δ_3 -Menthenol (8) und das $\Delta^{5,8(9)}$ -Menthadien 374, 198.

Pfeiffer (P.), Additionsprodukte von Zinnhalogeniden an Carbonylverbindungen I. Beitrag zur Theorie der Halochromieerscheinungen [Experimentell bearbeitet von O. Halperin, E. Pros und V. Schwarzkopf] 376, 285.

—, Beitrag zur Theorie der Doppelsalze [Experimentell bearbeitet von B. Friedmann und H. Rekaté] 376, 310.

Pschorr (R.), Über β -Äthylthiokodid 373, 15.

—, Zur Konstitution von Morphothebain u. Thebenin 373, 51.

— und Dickhäuser (F.), Umwandlung von Chloromethylmorphimethin in das quaternäre Salz einer vom Phenanthren sich ableitenden cyclischen Base. [Vorläufige Mitteilung.] 373, 80.

— und Hoppe (Gerh.), Über Äthylthiomorphide 373, 45.

— und Rollett (A.), Über Äthylthiokodide 373, 1.

— und Zeidler (F.), Synthese des beim Abbau des Thebenins erhaltenen 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthrens 373, 75.

R.

Rabe (Paul), Zur Kenntnis der Chinaalkaloide XII 373, 85.

Rackmann (Karol), Untersuchungen über Diguand und einige daraus hergestellte Verbindungen 376, 163.

Raiziss (G.) und Fromm (E.) vergl. b. Fromm und Raiziss. Roesner (Hans) und Fischer (Emil) vergl. b. Fischer und Roesner.

Rollett (A.) und Pschorr (R.) vergl. b. Pschorr und Rollett.

Roth (W. A.), Eichung des Verbrennungscalorimeters und Arbeitsweise 373, 249.

— und Auwers (K.) vergl. b. Auwers und Roth.

—, — und Eisenlohr (F.) vergl. b. Auwers, Roth und Eisenlohr.

Rupe (H.), Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen [Dritte Abhandlung] 373, 121.

S.

Schneider (Wilhelm), Über Cheirolin, das Senföhl des Goldlacksamens. Sein Abbau und Aufbau 375, 207.

Sieglitz (Karl) und Thiele (Joh.) vgl. b. Thiele und Sieglitz.

Staudinger (H.), Klever (H. W.) und Kober (P.), Zur Kenntnis der Ketene [Zweite Abhandlung] Über Dimethylketen-Basen 374, 1.

Stepanow (A.), Beobachtungen über Pikrinsäure 373, 219.

Stobbe (Hans) und Wilson (Forsyth J.), Studien über Isomerie und Polymorphismus. [Erste Abhandlung]: Ketone vom Typus der Benzaldehyd-derivate, insbesondere ihre wechselseitigen Umlagerungen durch Wärme, Licht und andere Agenzien 374, 237.

Straus (Fritz). (In Gemeinschaft mit Georg Lutz und Werner Hüsey.) Über die Ketochloride des Dianisalacetons und Dicinnamylidenacetons [Sechste Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethane] 374, 40.

Straus (F.), Über die Bindungsart der Halogenatome bei den Ketoalogeniden ungesättigter Ketone. (2. Abhandlung.) [Siebente Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethane] 374, 121.

T.

Thiele (Johannes), Über Nitrosohydrazine, Isoazotate und Azoverbindungen der Fettreihe 376, 239.

—, Apparate für Laboratorium und Vorlesung 376, 279.

— und Sieglitz (Karl), Über die Konstitution des Nitrosophenylhydrazins 375, 334.

— und Wanscheidt (Alexis), Über Abkömmlinge des Isomorpholins (o-Phenyl- β,β -naphthylmethans) 376, 269.

Tschugaeff (L.) und Fomin (W.), Zur Kenntnis des Cholesterins, II. 375, 288.

U.

Unkel (Walter) und Meerwein (Hans) vergl. b. Meerwein und Unkel.

W.

Wallach (O.), Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. (Abhandlung CII.) 374, 217:

I. Über die Darstellung von Oxyketonen und 1,2-Glykolen aus den Nitrosochloriden semicyclischer Kohlenwasserstoffe 217.

II. Bemerkungen zur „Terpinenfrage“ 224.

— und Perkin jun. (W. H.) vergl. b. Perkin und Wallach.

Wanscheidt (Alexis) und Thiele (Joh.) vergl. b. Thiele u. Wanscheidt.

Werner (A.), Über mehrkernige Metallammoniake [Zehnte Mitteilung] 375, 1.

Wiand (Heinrich) und Gmelin (Erwin), Die Einwirkung von Aminen auf Dibenzoylfuroxan 375, 297.

Willstätter (Richard) und Asahina (Yasuhiko), Untersuchungen über Chlorophyll 373, 227.

Wilson (Forsyth J.) und Stobbe (Hans) vergl. b. Stobbe und Wilson.

Z.

Zeidler (F.) und Pschorr (R.) vergl. b. Pschorr und Zeidler.

IX. 9. 163

Fachbücherei
DEUTSCHE HOFFMANN-LA ROCHE AKT.-GES.

Karteinummer **V f 3 K**